

Analyse der Struktur von aktiven Füllstoffen mittels Streumethoden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Physik
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Gerald Johannes Schneider

aus
Waldershof

Regensburg 2006

Promotionsgesuch eingereicht am: 18.01.2006

Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2006

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Dietmar Göritz

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. I. Morgenstern

Erstgutachter: Prof. Dr. D. Göritz

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Schüller

weiterer Prüfer: Prof. Dr. C. Strunk

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Der Füllstoff Kieselsäure | 3 |
| 2.1 | Überblick | 3 |
| 2.2 | Herstellung und Aufbau von Fällungskieselsäuren | 6 |
| 2.2.1 | Herstellung | 6 |
| 2.2.2 | Bildungskinetik und räumlicher Aufbau | 6 |
| 2.3 | Bedeutung der Oberfläche | 9 |
| 2.3.1 | Rauigkeit der Oberfläche | 9 |
| 2.3.2 | Oberflächenchemie | 11 |
| 2.3.3 | Organosilane | 12 |
| 2.4 | Offene Fragen und Zielsetzung | 14 |
| 3 | Grundlagen der Kleinwinkelstreuung | 17 |
| 3.1 | Allgemeine Beschreibung eines Streuexperiments | 17 |
| 3.2 | Amplitude und Intensität | 19 |
| 3.3 | Streuungsfunktion homogener Partikel | 20 |
| 3.3.1 | Beliebig geformte Partikel | 20 |
| 3.3.2 | Systeme ohne Vorzugsrichtung | 21 |
| 3.3.3 | Allgemeine Eigenschaften der Streufunktion eines homogenen Partikels | 25 |
| 3.4 | Die Streufunktion von Partikelansammlungen | 26 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4.1 | Baustein- und Strukturfaktor | 27 |
| 3.4.2 | Korrelationsfunktion des Strukturfaktors | 28 |
| 3.4.3 | Die Streukurve von einem linearen Kugelhaufen | 30 |
| 4 | Streuung an fraktalen Strukturen | 32 |
| 4.1 | Fraktale Strukturen | 33 |
| 4.1.1 | Einführung | 33 |
| 4.1.2 | Massenfraktale | 33 |
| 4.1.3 | Oberflächenfraktale | 34 |
| 4.1.4 | Selbstähnliche und selbstaffine Fraktale | 35 |
| 4.2 | Streuung von fraktalen Objekten | 36 |
| 4.3 | Modellfunktionen für die Streuung an hierarchischen Kugelanordnungen | 37 |
| 4.3.1 | Bausteinfaktor | 38 |
| 4.3.2 | Strukturfaktor | 40 |
| 4.3.3 | Prinzipielles Streudiagramm eines Fraktals | 42 |
| 5 | Experimentelle Grundlagen | 44 |
| 5.1 | Probenmaterial | 44 |
| 5.1.1 | Kieselsäure | 45 |
| 5.1.2 | Verwendete Silane | 45 |
| 5.1.3 | Elastomerproben | 45 |
| 5.1.4 | Zusammensetzung der Mischungen | 46 |
| 5.2 | Messapparaturen | 48 |
| 5.2.1 | Streuexperimente | 48 |
| 5.2.2 | Verstreckapparatur | 49 |
| 5.2.3 | Präparation der Proben für die Experimente | 50 |
| 5.3 | Auswertung | 50 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3.1 | Auswertung der Rohdaten | 50 |
| 5.3.2 | Streukurven in doppeltlogarithmischer Auftragung | 52 |
| 5.3.3 | Fehler | 53 |
| 6 | Analyse der Genauigkeit | 55 |
| 6.1 | Probenmaterial | 55 |
| 6.2 | Fehler bei der Analyse von Streudiagrammen | 58 |
| 6.2.1 | Streumassenradius der Agglomerate | 59 |
| 6.2.2 | Fehler durch eingeschränkten Streulängenbereich | 62 |
| 7 | Ergebnisse | 74 |
| 7.1 | Kieselsäure vor und nach dem Einmischen in Kautschuk | 74 |
| 7.2 | Kieselsäure in der Mischung | 77 |
| 7.2.1 | Variation des Volumenanteils der Kieselsäure | 77 |
| 7.2.2 | Variation der Silanisierung | 80 |
| 7.2.3 | Variation des Elastomers | 84 |
| 7.2.4 | Einfluss von Füllstoffgehalt, Silan und Polymer im direkten Vergleich . | 86 |
| 7.2.5 | Diskussion der Ergebnisse | 89 |
| 8 | Anisotrope Strukturen | 91 |
| 8.1 | Ausgewählte Beispiele | 91 |
| 8.1.1 | Experimentelle Ergebnisse | 91 |
| 8.1.2 | Ergebnisse aus der Literatur | 93 |
| 8.1.3 | Erste Folgerungen | 94 |
| 8.2 | Modellfunktion einer anisotropen Struktur | 95 |
| 8.2.1 | Grundlegende Definitionen | 95 |
| 8.2.2 | Koordinatensystem | 98 |
| 8.2.3 | Berechnung der Korrelationsfunktion | 99 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 8.2.4 | Gestaltfunktion | 100 |
| 8.2.5 | Phasenfaktor | 101 |
| 8.2.6 | Berechnung und Veranschaulichung des Strukturfaktors | 102 |
| 8.3 | Anisotrope Kieselsäurestrukturen | 106 |
| 8.3.1 | Anisotropie in ungedehnten Proben | 106 |
| 8.3.2 | Dehnungsinduzierte Anisotropie | 109 |
| 8.3.3 | Anisotropie in entlasteten Proben | 112 |
| 9 | Zusammenfassung | 114 |
| | Literaturverzeichnis | 117 |
| A | Berechnung des Strukturfaktors eines selbstaffinen Fraktals | 125 |
| B | Eigenschaften des Strukturfaktors für selbstaffine Fraktale | 129 |
| C | Vergleich der horizontalen und vertikalen Schnitte | 130 |
| D | Publikationsliste | 134 |
| E | Danksagung | 138 |

Kapitel 1

Einleitung

Aktive Füllstoffe dienen der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Elastomeren. Beispielsweise können durch deren Zugabe die Abriebfestigkeit, die Reißspannung und der Elastizitätsmodul erhöht werden. Bis heute findet industriell gefertigter Ruß, auch Carbon Black genannt, Verwendung als Verstärkungsadditiv für elastomere Hochleistungsprodukte. In den letzten Jahren werden die Ruße jedoch zunehmend durch Kieselsäuren, häufig als Silica bezeichnet, verdrängt. Dies begründet sich vor allem durch die Forderungen der Automobilindustrie nach immer leistungsfähigeren Materialien, die variabel auf neue Anforderungen einstellbar sind. Demzufolge werden fortlaufend neue Modifikationen der Silica mit stets verbesserten Eigenschaften synthetisiert.

Technischer Ruß und Kieselsäure besitzen aufgrund ihrer geringen Partikeldurchmesser im Bereich weniger Nanometer eine große spezifische Oberfläche, mittels der sie mit der Umgebung wechselwirken. In direktem Kontakt mit diesen Additiven befinden sich der Kautschuk und die Füllstoffpartikel selbst. Daher ist anzunehmen, dass für die verstärkende Wirkung der Füllstoffe die Füller-Füller-Wechselwirkung und die Füller-Kautschuk-Wechselwirkung von fundamentaler Bedeutung sind. Die zugrunde liegenden Mechanismen sind jedoch weitgehend unverstanden. Ferner ist nicht geklärt, inwieweit die physikalischen Eigenschaften der Mischung von der Stärke der beiden Wechselwirkungen abhängen.

Die Analyse der Struktur der Füllstoffe kann dazu beitragen, die gerade aufgeworfenen Fragen zu klären. Geeignet hierfür sind zum einen Mikroskopieverfahren. Beispielsweise gestattet die Elektronentomographie einen ersten Einblick in die Struktur auf der Nanometerskala. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Erweiterung der Transmissionselektronenmikroskopie, die aus vielen Bildern aus einzelnen Experimenten die Rekonstruktion des dreidimensionalen Volumens durch einen Computer erlaubt. Jedoch ist die statistische Aussagekraft gering. Alternativ kann der hierarchische Aufbau der Füllstoffe mittels Streumethoden untersucht werden. Mit

diesen ist bereits in einem einzigen Experiment die Untersuchung eines makroskopisch großen Probenvolumens möglich. Zudem ist bei geeigneter Wahl der experimentellen Parameter ein großer Längenskalenbereich zugänglich. Allerdings ist eine eindeutige Rücktransformation der Messdaten in ein räumliches Bild nicht möglich. Mittels geeigneter Modelle können jedoch detaillierte Informationen über die Struktur erhalten werden.

Für die Untersuchung der Füllstoffe einsetzbar ist die Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuung. Diese Methoden erlauben es, Strukturen im Bereich weniger Nanometer bis hin zu Mikrometern zu studieren. Als geeignet für die Analysen erwies es sich, den hierarchischen Aufbau der Kieselsäure durch ein Fraktal zu modellieren. Damit können die Füllstoffpartikel, insbesondere deren Durchmesser und deren Oberflächenbeschaffenheit, analysiert werden. Darüber hinaus ist ein Studium der räumlichen Anordnung der Partikel möglich.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, den Aufbau der Kieselsäure mit Hilfe von Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten zu analysieren und damit einen Beitrag zur Klärung der oben aufgeworfenen Fragen zu leisten. Das Hauptaugenmerk liegt entsprechend der obigen Fragestellung auf der Untersuchung der Silicastruktur in der Mischung. Hierzu werden silica-gefüllte Proben im Bereich der Klein- und Ultrakleinwinkelstreuung experimentell untersucht. Eine gezielte Analyse der Struktur von orientierten Objekten ist eng mit der Kenntnis einer geeigneten Modellfunktion verknüpft. Bisher existieren in der Literatur nur phänomenologische Ansätze. Daher wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Ziel verfolgt, ein Modell, das lediglich auf der Theorie der Fraktale basiert, zu entwickeln. Erst damit sind eine Vorhersage der experimentellen Ergebnisse und eine spätere Auswertung der Befunde möglich.

Kapitel 2

Der Füllstoff Kieselsäure

Der Füllstoff Kieselsäure (Silica) erweckt schon seit Jahrzehnten ungebrochen das Interesse von Wissenschaftlern. Besonders die positiven Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren nach der Zugabe von Silica und Silanen liefern den Antrieb für die Erforschung der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten. Die enorme Komplexität der Mischsysteme aus Füllstoff und Polymer stellt aber sowohl für die theoretische Betrachtung als auch für eine experimentelle Charakterisierung eine große Herausforderung dar. Bisher nicht im Detail verstanden ist der Einfluss der Struktur der Silica auf die Eigenschaften der gefüllten Elastomere. In diesem Kapitel werden die heutigen Kenntnisse über Aufbau und Verstärkungseigenschaften der Silica zusammengefasst. Vorangestellt ist ein kurzer Überblick, der den Einfluss der Kieselsäure auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere aufzeigt. Danach wird einzeln auf die Herstellung, die Morphologie und die experimentellen Befunde eingegangen. Wegen der zentralen Bedeutung für die Polymermechanik erfolgt die Diskussion der Oberflächeneigenschaften in einem eigenen Abschnitt.

2.1 Überblick

Die verstärkende Wirkung der Kieselsäure lässt sich bei mechanischen Experimenten beobachten. In Abbildung 2.1 ist das Zug-Dehnungsdiagramm, also die Spannung in Abhängigkeit vom Dehngrad, einer Elastomerprobe dargestellt. Der Dehngrad ist definiert als Verhältnis der Probenlänge im gedehnten Zustand zur Länge der ungedehnten Probe. Die verwendeten Mischungen unterscheiden sich durch den Volumenanteil der Silica. Man erkennt, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Spannung, welche zum Dehnen der Probe aufgebracht werden muss, zunimmt. Zum Verstrecken der Elastomerprobe ohne Kieselsäure ist der geringste Kraftaufwand

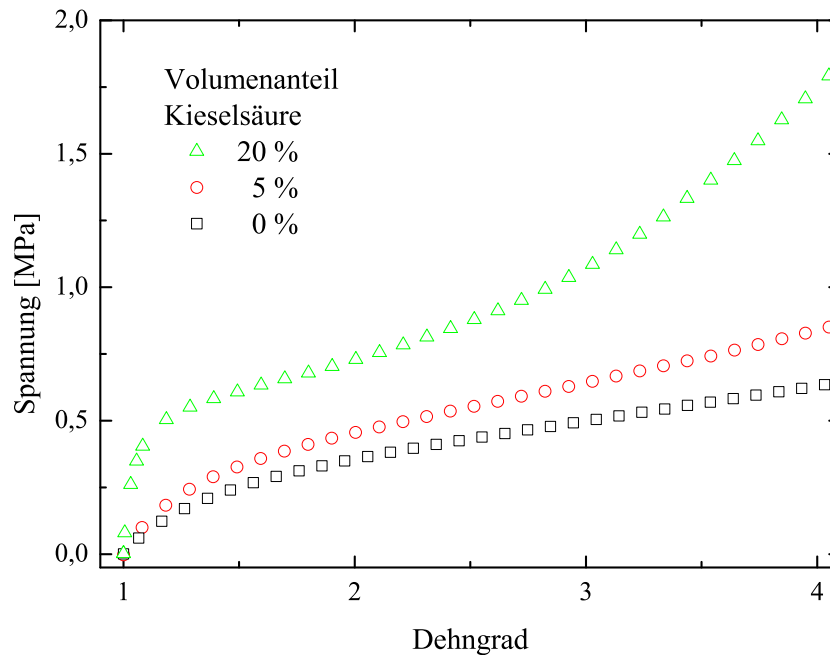


Abbildung 2.1: Zug-Dehnungskurven kieselensäuregefüllter Elastomerproben bei Variation des Volumenanteils der Silica [54].

notwendig. Auffällig ist der überproportional starke Anstieg der Spannung bei hohen Dehnungsgraden bei der Probe mit dem höchsten Füllgrad.

Bei Systemen, die lediglich mit Kieselsäure gefüllt sind, ist im Vergleich zum technischen Ruß (Carbon Black) einerseits die Verarbeitbarkeit infolge erhöhter Viskositäten beim Mischen erschwert und andererseits die Verstärkungswirkung erniedrigt [110, 120, 121, 122, 15, 27]. Nach Böhm [15] kann man den zweiten Punkt durch eine chemische Unverträglichkeit zwischen Polymer und Silica begründen. Technische Bedeutung als Füllstoff erlangte Silica daher erst durch die Zugabe von Organosilanen in die Mischung. Als Stellvertreter für die Silane werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit n-Hexadecyltriethoxysilan oder kurz Si 216 und Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid oder kurz Si 69 herausgegriffen. Die Zugabe der beiden genannten Verbindungen führt zu einer Absenkung der Viskosität der Mischung auf das Niveau bei einem rußgefüllten Kautschuk [27]. Der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist in Abbildung 2.2 aufgezeigt. Dargestellt sind Zug-Dehnungsexperimente an kieselensäuregefüllten Elastomeren, bei denen der Mischung zusätzlich ein Silan hinzugegeben wurde. Als Referenz dient die Probe ohne Zusatzstoff. Der Volumenanteil der Kieselsäure beträgt jeweils 20 Prozent. Aus dem Experiment folgt, dass die Probe mit Si 69 besonders bei größeren Dehnungsgraden eine höhere Spannung aufweist als das unbehandelte Elastomer. Im Gegensatz zu Si 69 nimmt nach der Beimengung von Si 216 die Festigkeit des Gummis im gesamten Bereich ab.

In der Literatur existieren verschiedene Ansätze zur Erklärung der mechanischen Eigenschaf-

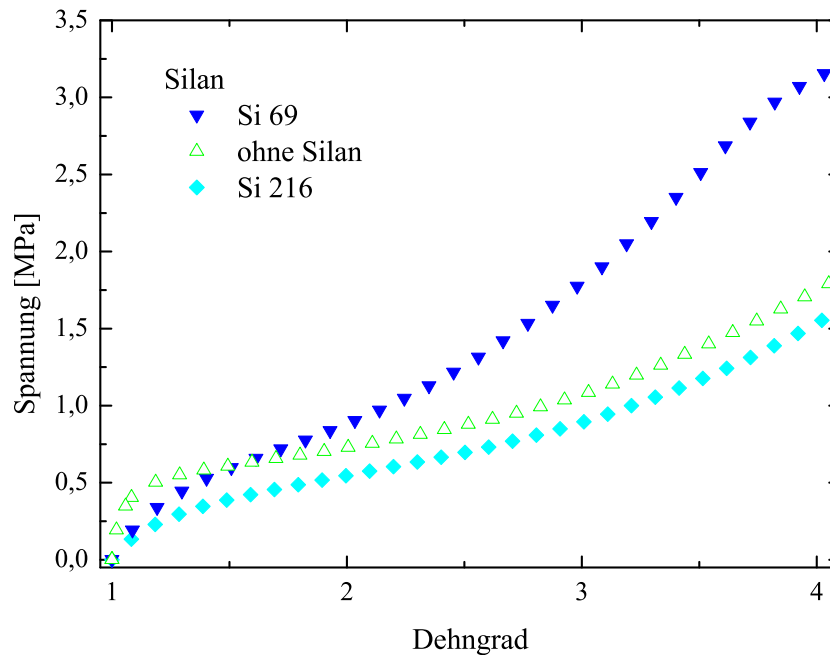


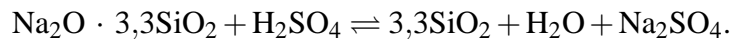
Abbildung 2.2: Zug-Dehnungskurven eines kieselensäuregefüllten Elastomers für unterschiedliche Silane bei gleich bleibendem Volumenanteil an Silica [54].

ten von gefüllten Elastomeren. Verbreitet ist das so genannte Füller-Füller-Netzwerkmodell. Es wurde von Payne ursprünglich zur Erklärung der Ergebnisse von dynamisch mechanischen Experimenten an rußgefüllten Kautschuken entwickelt [81, 82, 22], findet aber mittlerweile auch bei der Interpretation der Resultate von kieselensäuregefüllten Elastomeren Anwendung [71]. Nach der Vorstellung von Payne bildet der Füllstoff in der Mischung ein Netzwerk – das so genannte Füller-Füller-Netzwerk – aus. Die experimentellen Ergebnisse werden dann durch ein Auseinanderbrechen des Füller-Füller-Netzwerks bei der Deformation des Elastomers erklärt. Ein von Maier und Göritz [73] entwickeltes Modell beruht auf der Adsorption und somit auf der Anbindung der polymeren Ketten an der Füllstoffoberfläche. Eine Ausbildung eines Füller-Füller-Netzwerks ist bei dieser Betrachtung nicht notwendig. Eine ausführliche Beschreibung der angeführten Ansätze ist für die weiteren Betrachtungen nicht von Bedeutung. Für eine vertiefte Diskussion sei daher auf die entsprechenden Literaturstellen verwiesen [81, 82, 22, 71, 73, 72, 16]. Es sei lediglich angemerkt, dass beide Modelle eine konsistente Interpretation der Ergebnisse ermöglichen. Eine Bewertung allein aufgrund mechanischer Experimente erscheint nicht möglich. Die beiden aufgeführten Vorstellungen basieren jedoch auf Annahmen über die Morphologie des Füllstoffs. Eine detaillierte Analyse der Kieselensäurestruktur dient also einer möglichen Erklärung der mechanischen Eigenschaften des Mischsystems.

2.2 Herstellung und Aufbau von Fällungskieselsäuren

2.2.1 Herstellung

Im vorherigen Abschnitt wurde deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften gefüllter Elastomere möglicherweise durch die Morphologie der Silica beeinflusst werden. Bei der Herstellung von Kieselsäuren lassen sich durch Variation von Temperatur, pH-Wert, Elektrolytkonzentration und Fälldauer die Struktureigenschaften, wie beispielsweise Teilchengröße, Teilchenoberfläche und räumlicher Aufbau einstellen. Ausgangsmaterial zur technischen Herstellung von Fällungskieselsäuren ist Natronwasserglas $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, aus dem durch Zugabe von Schwefelsäure H_2SO_4 amorphe Silica (SiO_2) ausgefällt wird [19]:



Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass neben den Fällungskieselsäuren auch pyrogene Kieselsäuren verwendet werden. Die letzteren sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Die folgende Darstellung soll einen Einblick in die Morphologie der Kieselsäuren geben.

2.2.2 Bildungskinetik und räumlicher Aufbau

Bildungskinetik und Struktur

Den Ausgangspunkt stellt die Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ dar. Diese ist bei Raumtemperatur nur in starker Verdünnung über längere Zeit stabil. Die charakteristische Eigenschaft der Monokieselsäure ist ihre Neigung zur (intermolekularen) Wasserabspaltung unter Bildung von amorphem Siliziumdioxid [118]. Diese Kondensation erfolgt in der in Abbildung 2.3 dargestellten Weise. Beginnend von der Monokieselsäure über Dikieselsäuremoleküle $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, entstehen cyclische Kieselsäuren (insbesondere $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$) und käfigartige Kieselsäuren. Aus den letzteren bilden sich kugelförmige Polykieselsäuren $\text{H}_m\text{Si}_n\text{O}_p$, im Folgenden als Kieselsäurekugeln oder Primärteilchen bezeichnet. Die Zeitdauer der dargestellten Reaktion variiert bei Raumtemperatur von Sekunden bis Minuten bei pH-Werten zwischen 8 und 9, bis hin zu Stunden oder Tagen bei pH-Werten zwischen 2 und 3. Der Durchmesser der etwa hundert oder mehr SiO_2 -Einheiten umfassenden Kieselsäurekugel kann, in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktion, 2 nm bis 150 nm betragen. Das SiO_2 -Gerüst ist im Wesentlichen aus unregelmäßig miteinander verknüpften SiO_4 -Doppelverzweigungseinheiten aufgebaut und wird durch eine Schicht HO-gruppenhaltiger Kieselsäureeinheiten begrenzt. Die erhaltene Lösung wird als „Kieselsol“

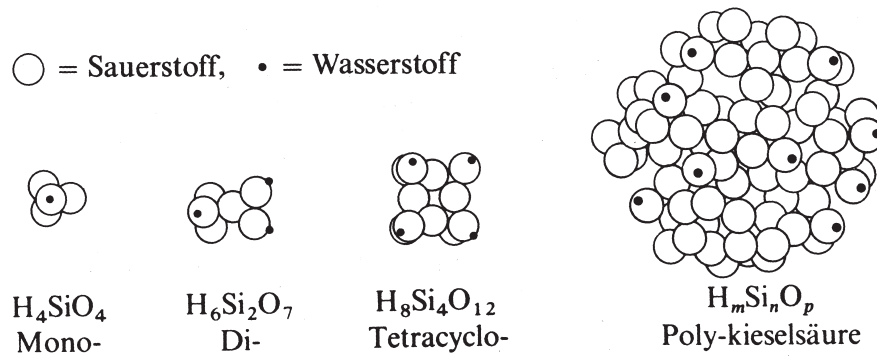


Abbildung 2.3: Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure. Jeweils 4 Sauerstoffatome umschließen ein (verdecktes) Siliziumatom. Die Kugeln repräsentieren Sauerstoff-, die Punkte Wasserstoffatome (aus Ref. [118]).

bezeichnet. Die Polykieselsäure, in Abbildung 2.4 repräsentiert durch Kugeln, ist gegen weitere Kondensation instabil und vereinigt sich unter Verknüpfung der Primärteilchen über Sauerstoffbrückenbindungen zu einer weitmaschigen amorphen Kieselsäure („Kieselgel“), die sich noch durch Ausbildung zusätzlicher SiOSi-Verknüpfungen in der Nähe der ersten Verbindungsstelle verfestigen kann [118]. Findet die Reaktion im alkalischen Milieu statt, wird die Gelbildung verhindert und stattdessen Fällungskieselsäure gebildet [58]. Wie in Abbildung 2.4 (c) angedeutet, entstehen bei diesem Prozess aus den Primärteilchen aufgebaute Objekte, die so genannten Agglomerate oder Cluster. Letztere können bei entsprechend hohem Volumenanteil der Silica in der Lösung zu weitaus größeren Gebilden anwachsen. Bei diesem Vorgang dienen die Agglomerate selbst als Grundbausteine der größeren Objekte. Nach den bisher besprochenen Erkenntnissen umfasst der Strukturbereich eine Längenskala von Nanometern. Experimentelle Erkenntnisse über den Aufbau können daher mittels Elektronentomographie gewonnen werden.

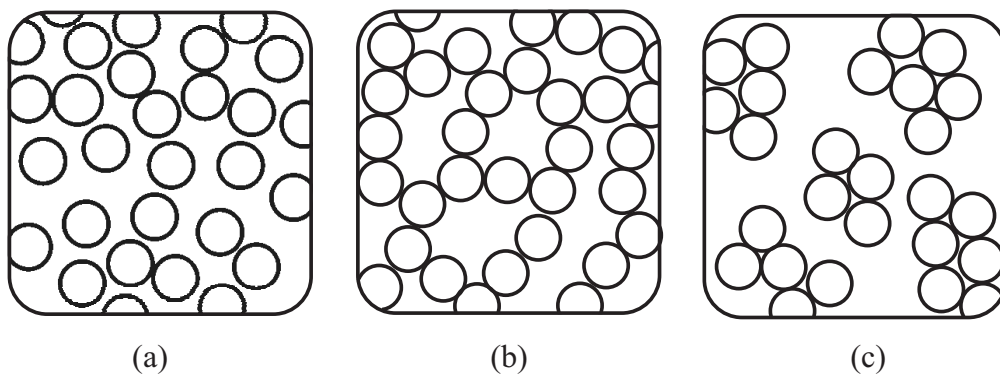


Abbildung 2.4: (a) Kieselsoil, (b) Kieselgel und (c) Kieselsäurepulver (aus Ref. [58]).

Räumlicher Aufbau aus dem Elektronentomographie-Experiment

Mit Hilfe der Elektronentomographie, einer Erweiterung der Elektronenmikroskopie, können räumliche Strukturen, mit einer Auflösung von wenigen Nanometern, erforscht werden [36, 37]. Das zugrunde liegende Prinzip ist einfach. Die Untersuchung der Probe erfolgt im Elektronenmikroskop. Um ein dreidimensionales Bild zu erhalten, wird die Probe bezüglich der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls verkippt. Aufgezeichnet werden elektronenmikroskopische Bilder in Abhängigkeit von vielen Kippwinkeln. Daraus kann man das dreidimensionale Abbild der Probe rekonstruieren [53]. Als wichtige Tatsache sei noch angemerkt, dass dieses dreidimensionale Bild die wirkliche Struktur wiedergibt. Im Gegensatz dazu erhält man im elektronenmikroskopischen Experiment eine Projektion der Elektronendichte auf eine Fläche. Eine detaillierte Beschreibung der Methode würde allerdings über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die Literatur verwiesen [98, 35, 36, 37].

Als Resultat eines elektronentomographischen Experiments ist in Abbildung 2.5 ein Kieselsäurecluster dargestellt. Die Größe der eingezeichneten Box beträgt 200 nm in x- und y-Richtung und 130 nm in z-Richtung. Hieraus sind bereits erste Informationen ablesbar. So lässt sich der Aufbau aus Primärteilchen bereits erahnen und das Agglomerat scheint sphärisch symmetrisch zu sein. Genauere Informationen über die Struktur lassen sich jedoch wesentlich einfacher aus den Schnittbildern des Volumens in Abbildung 2.6 gewinnen. So erkennt man, dass das Agglomerat aus annähernd kugelförmigen Primärteilchen aufgebaut ist, deren Durchmesser ca. 15 nm

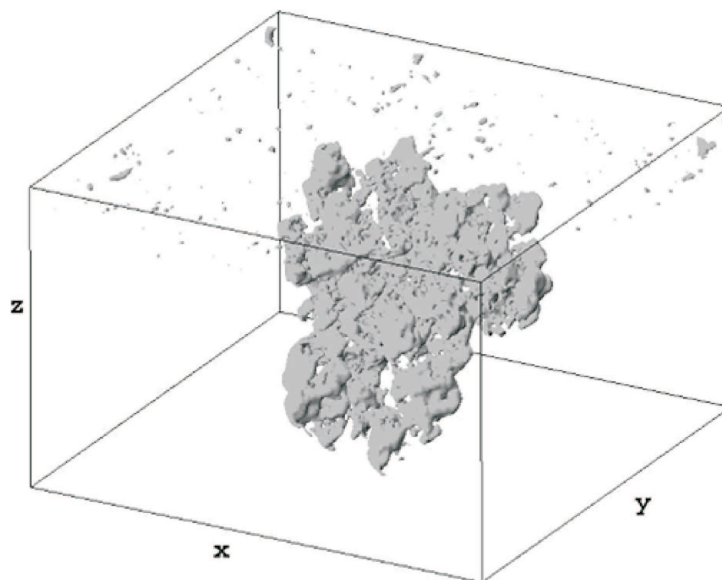


Abbildung 2.5: Rekonstruiertes dreidimensionales Volumen (aus Ref. [35]). Die Größe der Box beträgt 200 nm in x- und y-Richtung und 130 nm in z-Richtung.

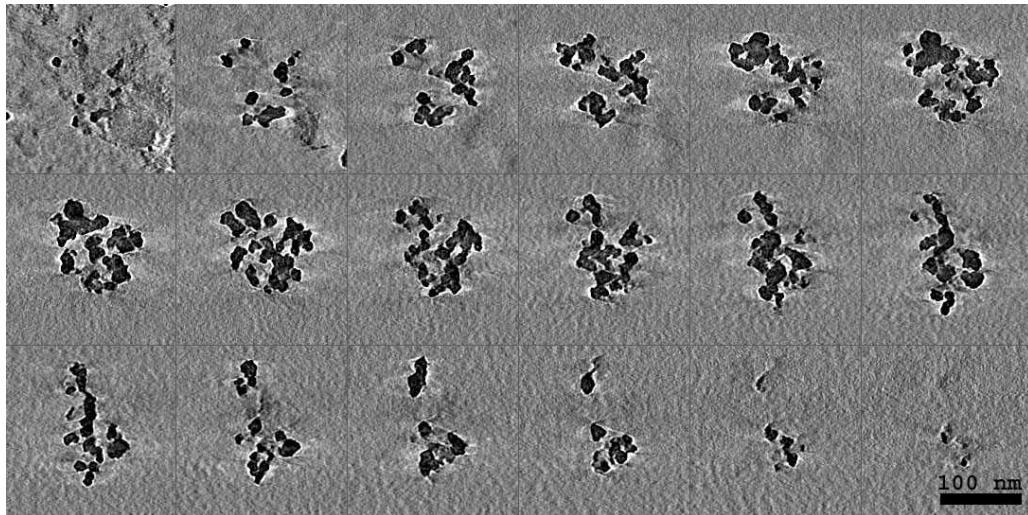


Abbildung 2.6: Von oben links nach rechts unten sind aufeinander folgende Schnitte der xy -Ebene dargestellt, vgl. Abbildung 2.5. Der Abstand der Schnitte in z -Richtung beträgt 6,5 nm (aus Ref. [98]).

beträgt [35, 98]. Der Cluster ist ebenfalls annähernd kugelsymmetrisch und sein Durchmesser beträgt etwa 125 nm. Es sei jedoch angemerkt, dass die Größe der Kieselensäurecluster stark von der Präparation der Probe abhängt [45, 1]. Der gezeigte Aufbau wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Grundlage für die verschiedenen Strukturmodelle dienen. Als begriffliches Gerüst wird hierzu die Theorie der Fraktale benötigt, die in Kapitel 4 eingeführt wird.

2.3 Bedeutung der Oberfläche

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die räumliche Struktur der Kieselensäure. Für die Polymermechanik sollte nach den in Abschnitt 2.1 angeführten Modellen auch ihrer Oberfläche eine besondere Bedeutung zukommen. In diesem Zusammenhang ist eine Unterscheidung zwischen der Rauigkeit und der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche zweckmäßig. Die Hintergründe sollen in diesem Abschnitt näher erläutert werden.

2.3.1 Rauigkeit der Oberfläche

Im Folgenden seien nur solche Objekte betrachtet, deren Rauigkeiten, d. h. Strukturen in der Oberfläche, von der Längenskala her mit den typischen Abmessungen von Polymerketten vergleichbar sind. Unter dieser Voraussetzung unterscheidet sich das Adsorptionsverhalten der Ketten auf rauen und glatten Oberflächen deutlich voneinander. Dies begründet sich dadurch, dass

um eine gleich bleibende Anzahl von Kontaktstellen zu bekommen, die Polymerkette an einer glatten Oberfläche gestreckt werden muss, an einer rauen dagegen nicht [115]. Hinsichtlich der Entropie ist die geknäuelte Konformation günstiger, die Adsorption an die Oberfläche folglich begünstigt. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist dementsprechend von Bedeutung für die Anbindung des Polymers an den Füllstoff. Wegen der charakteristischen Längenskala der Polymerketten interessieren im Folgenden insbesondere Rauigkeiten im Bereich weniger Nanometer.

Knerr [63] hat die Oberflächen von Kieselsäuren mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) untersucht. Details zur Probenpräparation und zur Methode finden sich in der Literatur [63, 13]. Abbildung 2.7 zeigt eine AFM-Aufnahme einer Silica bei einem Messbereich von $35 \text{ nm} \times 35 \text{ nm}$. Abgebildet sind drei Primärteilchen, die voneinander abgegrenzt sind und die eine Rauigkeit auf einer Längenskala von wenigen Nanometern aufweisen. Eine Quantifizierung der letzten Aussage allein aus den rasterkraftmikroskopischen Experi-

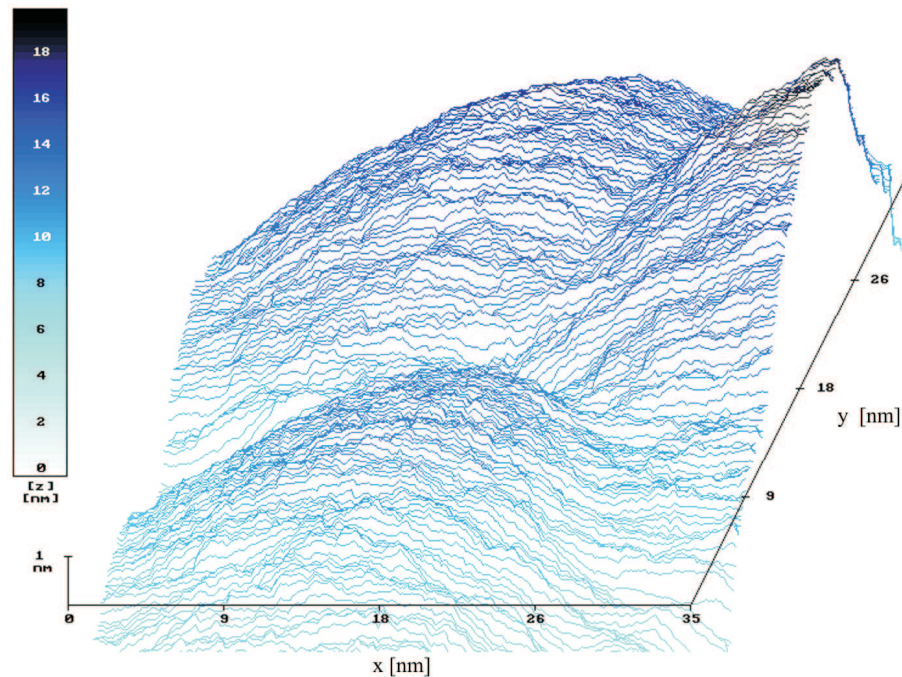


Abbildung 2.7: Rasterkraftmikroskop-Aufnahme einer Fällungskieselsäure [62].

menten ist allerdings schwierig, da die endliche Breite der Messsonde und das Rauschen der Messung die Ergebnisse beeinflussen [63]. Wie im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit noch deutlich wird, bietet die Methode der Kleinwinkelstreuung in Verbindung mit der Theorie der Fraktale eine geeignetere Methode zur Quantifizierung von Rauigkeiten.

2.3.2 Oberflächenchemie

Die Reaktivität der Oberfläche ist sowohl für eine mögliche Anbindung von Polymerketten von Bedeutung als auch für eine denkbare Verbindung zweier Primärteilchen. Wie in Abbildung 2.8 skizziert, besteht die Oberfläche eines Kieselsäureprimärteilchens aus unpolaren Siloxanbindungen (SiOSi) und aus polaren (benachbarten und isolierten) Hydroxylgruppen (OH) [17]. Durch den amorphen Aufbau der Primärteilchen sind die Endgruppen unregelmäßig verteilt, wodurch die Oberfläche reaktive und nicht reaktive Stellen aufweist. Die isolierten Silanolgrup-

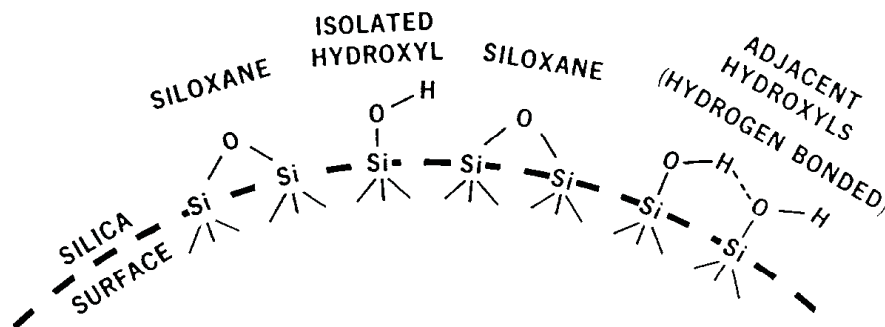


Abbildung 2.8: Modell der Oberfläche eines Kieselsäureprimärteilchens (aus Ref. [17]).

pen (SiOH) besitzen die stärkste Reaktivität und sind die primäre Adsorptionsstelle für organische Moleküle, wie beispielsweise Polymerketten. Allerdings ist auch eine Wechselwirkung der Agglomerate untereinander durch Wasserstoffbrückenbindung ($\text{OH} - \text{OH}$) und durch Van-der-Waals-Kräfte möglich. Im Folgenden gilt es zu klären, ob in der Mischung die Oberflächen-Ketten- oder die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung dominieren. Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 2.9 (a) kieselsäuregefüllten Naturgummi zunächst ohne die Einwirkung äußerer Kräfte. Es wird deutlich, dass sich auch im Kautschuk einzelne Agglomerate finden lassen, die aus Primärteilchen aufgebaut sind. Eine bevorzugte Ausrichtung der Cluster ist nicht vorhanden. Im Gegensatz hierzu ist bei der gedehnten Probe in Abbildung 2.9 (b) eine Orientierung der Agglomerate entlang der äußeren Verstreckrichtung, welche parallel zum eingezeichneten Pfeil ist, erkennbar. Auch ein Auseinanderbrechen der Cluster kann beobachtet werden. Weiterhin fällt auf, dass durch die mechanische Belastung die Polymermatrix vom Füllstoff gelöst wird. Insgesamt liegt jedoch die Vermutung nahe, dass die Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Füllstoff stärker ist als die zwischen den Primärteilchen untereinander [16].

Nachteilig auf eine quantitative Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Experimenten wirkt sich jedoch die aufwendige Probenpräparation und Versuchsdurchführung aus. Die entsprechenden Details finden sich bei Kölbl [66]. Beispielsweise ist es, bedingt durch

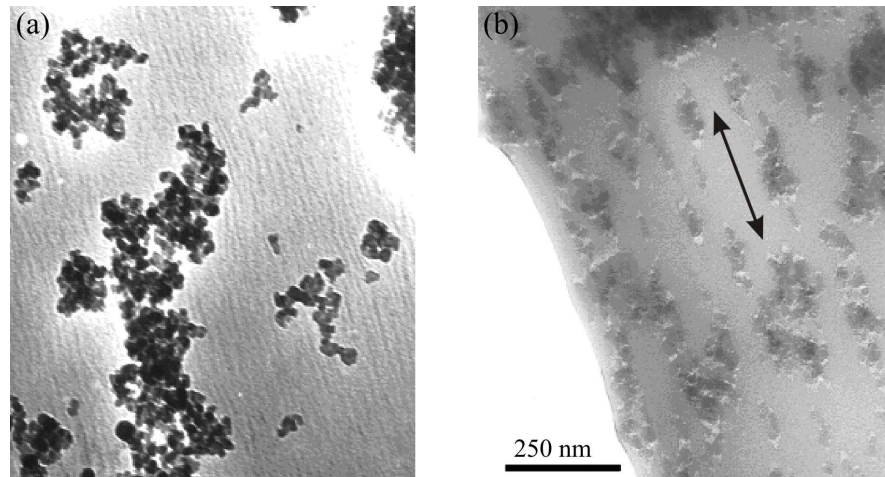


Abbildung 2.9: Kieselsäure in Naturkautschuk (a) unverstreckt. (b) verstreckt (aus Ref. [66]). Der eingezeichnete Maßstab gilt für beide Aufnahmen. Die Dehnrichtung, für die Probe im rechten Bild, ist durch den Pfeil angedeutet.

Strahlungsvernetzung und die daraus resultierende Ausbildung von Hartgummi, nicht möglich, dieselbe Probe im ungedehnten und im verstreckten Zustand zu untersuchen [16]. Andererseits werden für die Untersuchungen Dünnschnitte der Proben gebraucht. Ein Verstrecken dieser Objekte ist aufgrund ihrer Abmessungen nur unter dem Lichtmikroskop möglich. Eine Analyse der Struktur mit Hilfe von Streumethoden weist bezüglich der Probenvorbereitung und der Durchführung der Experimente deutliche Vorteile auf.

2.3.3 Organosilane

Wie in Abschnitt 2.1 nachgewiesen, wird die Verstärkungswirkung der Kieselsäure auf das Elastomer durch Organosilane modifiziert. Die folgende Darstellung soll einen Zusammenhang zur Oberflächenchemie der Silica herstellen. Als Stellvertreter für die Gruppe der Silane sollen das monofunktionale n-Hexadecyltriethoxysilan (Si 216) und das bifunktionelle Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid (Si 69) dienen. Die Funktionalität gibt in diesem Zusammenhang die Anzahl der reaktiven Gruppen an.

Si 216

Aufgrund der Reaktivität der Trialkoxysilylgruppe kommt es zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen der Silicaoberfläche und Si 216 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$) [27]. Diese idealisierte Vorstellung, in der die Siliziumatome kovalent über Sauerstoffatome miteinander und mit

der Füllstoffoberfläche verbunden sind, ist in Abbildung 2.10 veranschaulicht. Eine vertiefte Beschreibung der einzelnen Mechanismen geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Es sei lediglich erwähnt, dass infolge der Füllstoff-Hydrophobierung, d. h. der Absättigung

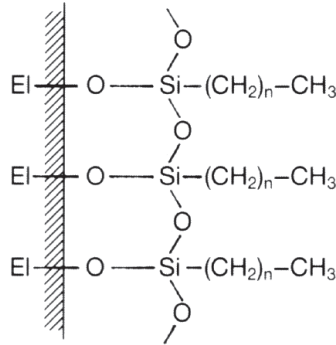


Abbildung 2.10: Monomolekulare Silanschicht als idealisierte Vorstellung einer bindenden Wechselwirkung zwischen Si 216 ($n = 15$) und hydroxyfunktionalisierten Oberflächen (El = Silizium) (aus Ref. [97]).

der Silanolgruppen der Kieselsäure, die Viskosität beim Mischen sinkt [28]. Wie in Abschnitt 2.1 demonstriert, nimmt damit einhergehend auch die Verstärkungswirkung ab. Dieser Nachteil kann jedoch durch das bifunktionelle Silan Si 69 beseitigt werden.

Si 69

Beim Mischvorgang binden die Triethoxysilylgruppen von Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid unter Abspaltung von Ethanol an die Silicaoberfläche an, indem sich Siloxanbindungen ausbilden, vgl. Abbildung 2.11 (links) [100, 27]. Analog zu der Reaktion bei Si 216 wird auch bei Si 69 die Füllstoffoberfläche hydrophob und somit die Viskosität beim Mischvorgang gesenkt. Während der anschließenden Vulkanisation bei Temperaturen von $(150 - 170) ^\circ\text{C}$ wird die Tetrasulfankette von Si 69 unter S-S-Bindungsaufspaltung mit den CC-Doppelbindungen des Kautschuks über kovalente C-S-Bindungen verknüpft vgl. Abbildung 2.11 (rechts) [27]. Letztlich führt Si 69 zu einer Herabsetzung der Viskosität beim Einmischvorgang, jedoch zu einer Verstärkung der mechanischen Eigenschaften beim Endprodukt.

Die obigen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass die Absenkung der Viskosität nach Zugabe von Silanen durch die Hydrophobierung der Silicaoberfläche verursacht wird. Die Kieselsäure wird folglich passiviert und verliert dadurch ihre aktive Verstärkungswirkung. Dies wirkt sich allerdings negativ auf die Spannung im Zug-Dehnungsdiagramm aus. Si 69 bindet bei der

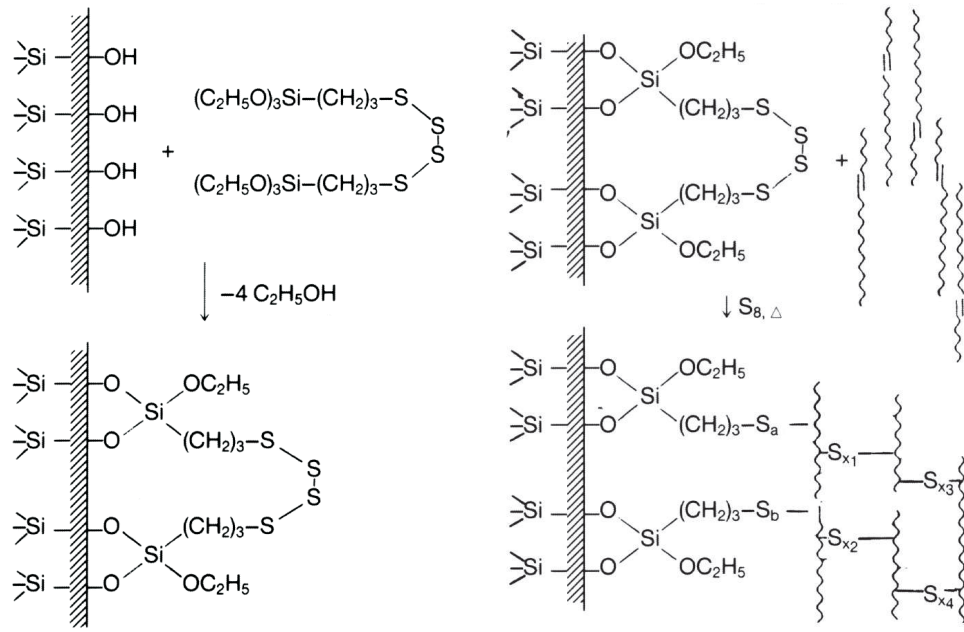


Abbildung 2.11: Links: Füllstoff-Hydrophobierung mit Si 69. Rechts: Verknüpfung des hydrophobierten Füllstoffs mit den Polymerketten während der Schwefelvulkanisation (aus Ref. [97]).

Vulkanisation zusätzlich an den polymeren Ketten an, wodurch die mechanische Festigkeit zunimmt.

2.4 Offene Fragen und Zielsetzung

Zu Beginn des Kapitels wurde demonstriert, dass die physikalischen Eigenschaften von Elastomeren durch Zugabe von Kieselsäure gezielt einstellbar sind. Insbesondere beeinflussen der Füllstoffgehalt und ein hinzugefügtes Silan die mechanische Festigkeit. Obgleich diese Phänomene in großem Ausmaß erforscht wurden, fehlt bislang eine gezielte Analyse, inwieweit die Struktur des Füllstoffs und die Eigenschaften der Mischung zusammenhängen.

Die in diesem Kapitel gezeigten Methoden erlauben einen ersten Einblick in den Aufbau der Kieselsäure. Allerdings kann immer nur ein sehr kleiner Bereich der Probe erfasst werden. Die systematische Auswertung vieler Proben ist folglich mit sehr großem Aufwand verbunden. Die statistische Aussagekraft von Einzelexperimenten ist demnach sehr gering. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuversuche durchgeführt. Sie erlauben einerseits eine Untersuchung des interessierenden Längenskalenbereichs von 5 nm bis zu 500 nm. Andererseits wird im Experiment ein makroskopisch großer Bereich der

Probe durchstrahlt. Die Ergebnisse sind dementsprechend repräsentativ. Nachteilig für die spätere Auswertung wirkt sich jedoch die fehlende Phaseninformation in den Experimenten aus. Für die Analyse der Kieselsäurestruktur erweist es sich daher als zweckmäßig, Modelle zu entwickeln und diese dann mit den konkreten Resultaten von Streuexperimenten zu vergleichen. Auf diese Weise können gezielt Informationen über die einzelnen Strukturgrößen wie beispielsweise den Clusterradius erhalten werden.

Die vorliegende Arbeit stützt sich insbesondere auf die Befunde von Fröhlich [39]. Er hat zur Modellierung von Ergebnissen aus Streuexperimenten auf bereits vorhandene Teilansätze [12, 108] zurückgegriffen. Ausgehend von der Theorie der Kleinwinkelstreuung hat er damit einen so genannten globalen Ansatz erstellt und gezeigt, dass mit diesem die Streudiagramme zuverlässig auswertbar sind. Knerr [63] griff dieses Modell auf, um eigene Ergebnisse zu analysieren. Zu nennen sind vor allem Strukturuntersuchungen verschiedener Kieselsäuren in reiner Form. Zusätzlich studierte er den Einfluss des Mediums, in dem die Silica dispergiert wird, auf deren Struktur. Insbesondere folgte daran anschließend eine Analyse von Kieselsäure eingemischt in Elastomeren. Dabei wurde deutlich, dass die Durchmesser der Agglomerate stark von den umgebenden Substanzen abhängen. Auch die Packungsdichte verändert sich deutlich. Insbesondere ist die Clustergröße nach dem Einmischen in Kautschuk geringer als in der reinen Kieselsäure. Damit einhergehend nimmt die Packungsdichte zu.

In den gerade angeführten Arbeiten wurden immer nur Schnittbilder von Streudiagrammen ausgewertet. Die Analyse der vollständigen Datensätze führt zu weiteren Erkenntnissen. Beispielsweise haben Ehrburger-Dolle et al. mit Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten gezeigt, dass bei Füllstoffen in der (ungedehnten) Mischung eine Vorzugsrichtung existieren kann [31]. Darüber hinaus haben Ehrburger-Dolle et al. die Auswirkungen der Deformation von gefülltem Kautschuk auf die Struktur der Kieselsäure untersucht [32]. Sie finden eine Abhängigkeit vom Dehngrad der Probe.

Die in der Literatur vorhandenen Arbeiten weisen verschiedene Schwächen auf. Beispielsweise existiert bislang keine Untersuchung der Struktur der Kieselsäure in Abhängigkeit verschiedener Silane, verbunden mit der Änderung des Füllgrads und mit einer Variation des Kautschuks. Auch wurde bislang nicht systematisch untersucht, inwieweit sich ein Vorhandensein der genannten Bestandteile auf eine Orientierung des Füllstoffs auswirkt. Im Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften der Mischung interessiert in gleicher Weise auch die Strukturänderung des Füllstoffs bei äußerer Deformation. Bislang fehlen in der Literatur systematische Analysen hierzu. Dies scheiterte vor allem an einem bisher fehlenden Strukturmodell für die gedehnte Kieselsäure. Eine Schwachstelle der Ergebnisse von Ehrburger-Dolle et al. [32] ist die Anisotropie, die bereits bei den ungedehnten Proben vorhanden ist. Die Befunde aus den

Streuexperimenten an gestreckten Proben werden daher sehr kompliziert. Eine einfache Interpretation ist folglich nicht möglich.

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, einen Beitrag zur Klärung der obigen Fragestellungen zu leisten. Von grundlegender Bedeutung ist dabei die Analyse von möglichen Fehlern in den Experimenten, die beispielsweise aus der Zusammensetzung der Proben resultieren, vgl. Kapitel 6. Danach erfolgt in Kapitel 7 ein systematisches Studium der Füllstoffstruktur unter Variation der einzelnen Bestandteile der Mischung. Da bislang in der Literatur keine Theorie existiert, welche die Ergebnisse von Streuexperimenten an orientierten Füllstoffstrukturen vorhersagen kann, erfolgt in Kapitel 8 eine entsprechende Herleitung. Dies ist nicht nur für die Ergebnisse von Experimenten an Kieselsäure gefüllten Elastomeren von Bedeutung, sondern für weite Bereiche, z. B. für die Untersuchung von Ferrofluiden im äußeren Magnetfeld [68, 107] mit Hilfe von Beugungsversuchen. Eine quantitative Auswertung der genannten Experimente ist bislang nicht möglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll weiterhin untersucht werden, wie sich die Agglomerate durch einen äußeren Dehnvorgang orientieren lassen. Dabei wird gezielt darauf geachtet, dass die unverstreckte Probe keine Anisotropie aufweist.

Kapitel 3

Grundlagen der Kleinwinkelstreuung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Struktur von Kieselsäure mittels Streuexperimenten analysiert werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Grundlagen sind dabei von zentraler Bedeutung. Als Referenz für die folgenden Ausführungen dienen die Standardwerke der Literatur [49, 48, 56, 102, 47, 57]. Auf explizite Zitate wird daher häufig verzichtet. Geeignet für die geplanten Untersuchungen sind Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuexperimente. Die beiden Strahlungsarten unterscheiden sich zwar hinsichtlich der Stärke der elastischen und inelastischen Wechselwirkung mit dem Festkörper. Ebenso ist die räumliche Ausdehnung der Streuzentren unterschiedlich. Neutronen werden an den Kernen gestreut, Röntgenlicht an der 10^4 -mal größeren Elektronenhülle. Trotz dieser und anderer Verschiedenheiten lässt sich der wesentliche Aspekt der Beugung in einer für beide Strahlungsarten gemeinsamen Theorie behandeln.

3.1 Allgemeine Beschreibung eines Streuexperiments

Das Prinzip eines Streuexperiments ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Eine ebene kohärente monochromatische Welle mit Wellenvektor \mathbf{k}_0 , Wellenlänge λ und Intensität I_0 trifft auf die zu untersuchende Probe und regt darin Streustrahlung an, wodurch eine Kugelwelle (Wellenvektor \mathbf{k}) emittiert wird. In genügend großer Entfernung von der Probe kann die gebeugte Welle durch eine ebene Welle angenähert werden. Die Intensität $I(\mathbf{q})$ kann man daher mit flachen Detektoren registrieren. Die neu eingeführte Größe $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ wird als Streuvektor bezeichnet. Für die geplanten Strukturuntersuchungen interessiert nur der elastische Anteil der Streuung. Für diesen gilt $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Der Betrag des Streuvektors, die Streulänge $q = |\mathbf{q}|$, ist über die

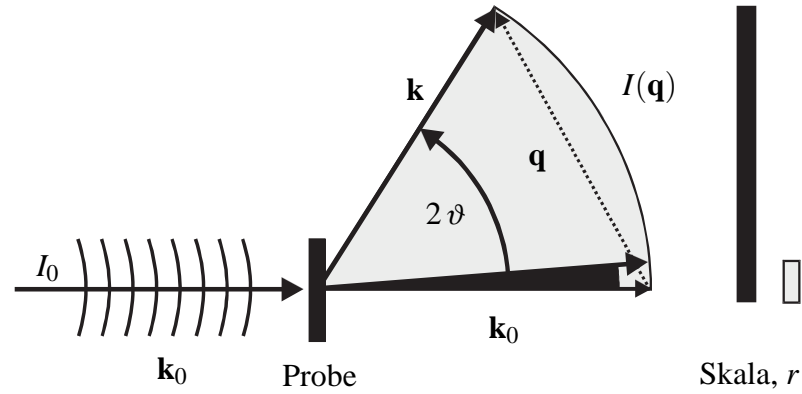


Abbildung 3.1: Prinzipskizze eines Streuexperiments. Die Bezeichnungen werden im Text erklärt (aus Ref. [39]).

Wellenlänge λ und den Streuwinkel 2ϑ definiert:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta. \quad (3.1)$$

Wird die einfallende ebene Welle \mathbf{k}_0 an zwei räumlich getrennten Streuzentren mit Abstand r gebeugt, so werden zwei Kugelwellen emittiert und man erhält eine Differenz der Phasenfaktoren von $\exp(-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})$. Ist \mathbf{r} parallel zu \mathbf{q} , so gibt es konstruktive Interferenz für $q = 2\pi/r$, mit $r = |\mathbf{r}|$. Die Streulänge ist also indirekt proportional zur Längenskala r . Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2 interessieren im Rahmen der vorliegenden Arbeit Strukturgrößen von 5 nm bis etwa 500 nm bzw. mit dem gerade dargestellten Zusammenhang Streulängen von ungefähr 1 nm^{-1} bis $0,01 \text{ nm}^{-1}$. Üblicherweise beträgt die Wellenlänge bei Röntgenstreuversuchen an kondensierter Materie wenige Ångström. Mit Gleichung (3.1) ergibt sich dann $2\vartheta = 1^\circ$ bis $2\vartheta = 0,01^\circ$, woraus sich die Bezeichnungen Kleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) und Ultrakleinwinkelstreuung (Ultra Small Angle X-ray Scattering, USAXS) ableiten. Diese kleinen Streuwinkel können experimentell erfasst werden, wenn der Abstand der streuenden Probe vom Detektor genügend groß gewählt wird. Bei SAXS-Experimenten beträgt er etwa 2 m und bei USAXS-Experimenten ca. 12 m. Für einen Vergleich sei darauf hingewiesen, dass bei Beugungsversuchen an atomaren Strukturen typischerweise $2\vartheta \geq 10^\circ$ gilt [61]. Die im Folgenden dargestellte Theorie beschränkt sich entsprechend der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit auf den Bereich der Kleinwinkelstreuung.

3.2 Amplitude und Intensität

Die gesamte Streuamplitude $A(\mathbf{q})$ erhält man aus der Summation über alle Phasenfaktoren der im durchstrahlten Volumen V befindlichen Streuzentren:

$$A(\mathbf{q}) \propto \sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j). \quad (3.2)$$

\mathbf{r}_j sind die Ortsvektoren der Atompositionen, die diskret in der Probe verteilt sind. Im Festkörper existieren sehr viele Streuzentren. Daher ist die Einführung einer räumlichen Streudichte $\rho(\mathbf{r})$ nützlich. Dadurch kann die diskrete Summe (3.2) in ein Integral überführt werden:

$$A(\mathbf{q}) \propto \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.3)$$

In Beugungsexperimenten wird jedoch nicht die Amplitude, sondern die Intensität I der Streustrahlung detektiert:

$$I(\mathbf{q}) \propto A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q}) = |A(\mathbf{q})|^2. \quad (3.4)$$

Bei den letzten drei Gleichungen wurde darauf verzichtet die Vorfaktoren bzw. genauer den Atomformfaktor, den Elektronenfaktor und den Polarisationsfaktor näher zu spezifizieren. Dies ist möglich, da deren Werte bei kleinen Streuwinkeln konstant sind [49]. Bezogen auf Streuexperimente an Kieselsäure ist der Informationsgehalt dieser Konstanten einerseits niedrig. Andererseits waren in den Experimenten keine Absolutintensitäten zugänglich. Daher kann man die Vorfaktoren nicht bestimmen. Wegen der einfacheren Betrachtung werden daher die genannten Größen im Rahmen dieses Kapitels gleich eins gesetzt.

Wäre die Amplitude im Experiment zugänglich, könnte durch Umkehrung der Fourier-Transformation in Gleichung (3.3) die räumliche Verteilung der Streuzentren $\rho(\mathbf{r})$ aus dem Streuexperiment bestimmt werden. Die Unmöglichkeit, die Amplitude zu beobachten, ist die wesentliche Schwierigkeit der Strukturanalyse. Daher ist man darauf angewiesen im Rahmen eines bestimmten Modells die gestreute Intensität zu berechnen und die Parameter so lange zu variieren, bis Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen besteht.

Als nützlich für die geplanten Analysen erweist es sich, die Autokorrelationsfunktion der Streudichte einzuführen. Aus den Gleichungen (3.4) und (3.3) folgt:

$$I(\mathbf{q}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3r \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}') d^3r'. \quad (3.5)$$

Substituiert man im zweiten Integral \mathbf{r}' durch $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$, so ergibt sich:

$$I(\mathbf{q}) = \int_{\mathbb{R}^3} Q(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.6)$$

Dabei wurde mit

$$Q(\mathbf{r}') = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d^3 r \quad (3.7)$$

die Autokorrelationsfunktion der Streudichte Q eingeführt. Sie ist auch als Patterson- oder Q -Funktion bekannt [56]. $Q(\mathbf{r})$ besitzt Maxima, falls \mathbf{r}' einem Vektor zwischen zwei Atomen in der Struktur entspricht. Dabei ergeben sich deutliche Maxima für Vektoren zwischen zwei Atomen mit jeweils großem Streuquerschnitt. Die Patterson-Funktion spiegelt also die Abstandsverteilung von Streuzentren wider. Diese Betrachtung ist vor allem für ungeordnete Systeme von Vorteil.

3.3 Streufunktion homogener Partikel

3.3.1 Beliebige geformte Partikel

Homogene Partikel besitzen eine konstante Streudichte ρ_0 . Daher ist $\rho(\mathbf{r})$ nur durch deren Form bedingt. Dementsprechend kann man einen Formfaktor $\sigma(\mathbf{r})$ definieren, der für \mathbf{r} innerhalb des Partikels gleich eins und für \mathbf{r} außerhalb gleich null ist:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \sigma(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Wird die Patterson-Funktion definiert durch:

$$Q(\mathbf{r}) := \frac{1}{V} \int_V \sigma(\mathbf{r}') \sigma(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d^3 r, \quad (3.9)$$

mit dem Gesamtvolumen V des Partikels, so ergibt sich für die Streuintensität

$$I(\mathbf{q}) := V \Delta \rho^2 \int_V Q(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{q} \mathbf{r}) d^3 r. \quad (3.10)$$

Dabei wurde ρ_0 durch die Streuzentrendichte $\Delta \rho$ ersetzt, wodurch Gleichung (3.10) auch für Zweiphasensysteme verwendet werden kann. Dies ist wichtig, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die zu untersuchenden Partikel in ein Medium, das umgebende Elastomer, eingebettet sind. Die Autokorrelation lässt sich geometrisch interpretieren: Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, bewirkt die Addition von \mathbf{r} im Argument des Formfaktors eine Verschiebung des Objekts. Da der Formfaktor nur die Werte null und eins annehmen kann, resultiert nur dann ein Beitrag zu $Q(\mathbf{r})$, falls der Punkt \mathbf{r}' und gleichzeitig der Punkt $\mathbf{r} + \mathbf{r}'$ im Teilchen liegen. Also nur im grau unterlegten Bereich der Skizze. Folglich erhält man aus dem Integral in Gleichung (3.9) das Volumen des räumlichen Überlapps zwischen dem Objekt und dem um \mathbf{r} verschobenen Partikel bzw. für $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ das Gesamtvolumen des Partikels. Ist \mathbf{r} größer als die maximale Ausdehnung

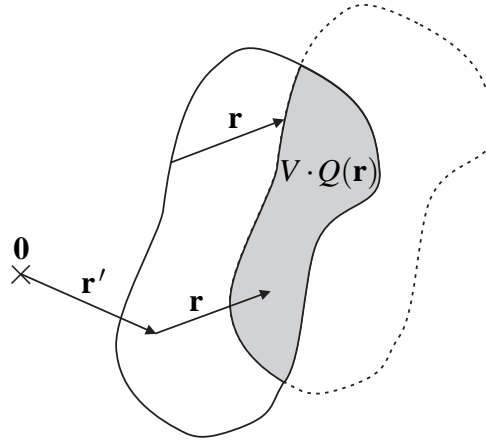


Abbildung 3.2: Veranschaulichung der Autokorrelation eines Partikels $Q(\mathbf{r})$. Sie entspricht dem räumlichen Überlapp des Teilchens mit dem um \mathbf{r} verschobenen Teilchen normiert auf das Gesamtvolumen V des Partikels (aus Ref. [63]).

des Partikels, so wird das Integral in Gleichung (3.9) gleich null. Eine weitere Eigenschaft, die direkt folgt, ist die Symmetrie der Autokorrelation, d. h. $Q(\mathbf{r}) = Q(-\mathbf{r})$. Gleichung (3.9) ist also letztlich die Wahrscheinlichkeit, bei Auswahl eines beliebigen Punkts im Partikel nach Translation um \mathbf{r} wieder im Objekt zu sein.

3.3.2 Systeme ohne Vorzugsrichtung

Im Folgenden sei vorausgesetzt, dass in der Probe keine Vorzugsrichtung existiere. Diese Bedingung ist in guter Näherung für die Primärteilchen der Kieselsäure erfüllt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollen. Damit ist die gesamte Streuintensität bezogen auf ein Objekt gleich der Streuung eines Partikels über alle möglichen Orientierungen Ω . Somit erhält man aus Gleichung (3.10):

$$I(q) = \langle I(\mathbf{q}) \rangle_{\Omega} = V \Delta \rho^2 \int_0^{\infty} \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr. \quad (3.11)$$

Dabei wurde die charakteristische Funktion bzw. Autokorrelation

$$\gamma(r) = \langle Q(\mathbf{r}) \rangle_{\Omega} \quad (3.12)$$

eingeführt [85, 88, 86, 87]. Die Klammern $\langle \rangle_{\Omega}$ repräsentieren die Mittelung über alle möglichen Orientierungen. Entsprechend der Diskussion im vorangegangenen Abschnitt und der Definition in Gleichung (3.12) gibt die charakteristische Funktion die Wahrscheinlichkeit an, dass sich ein Punkt im Abstand r zu einem Punkt im Partikel wieder im Partikel befindet. Mit dieser Interpretation kann der prinzipielle Verlauf von $\gamma(r)$ verstanden werden: Befindet man sich an

einem beliebigen Punkt innerhalb des Partikels, so ist man sicher im Abstand $r = 0$ wieder im Partikel, d. h. $\gamma(0) = 1$, vgl. Abbildung 3.3 links. Für einen Abstand $r > L$, wobei L die ma-

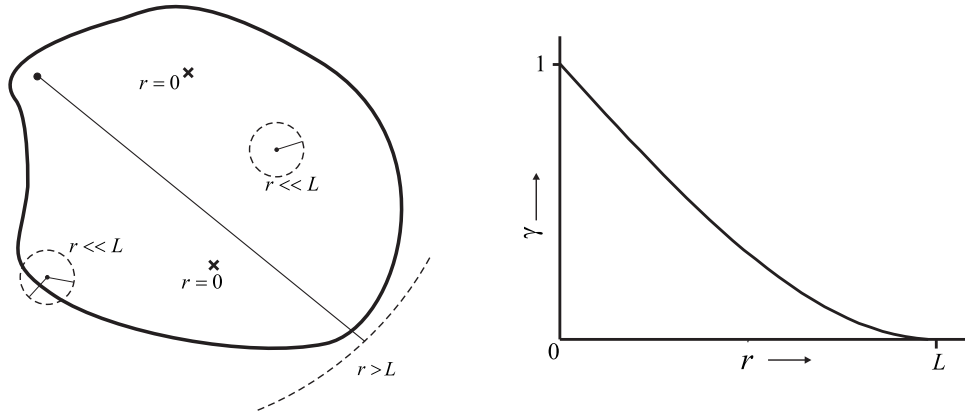


Abbildung 3.3: Beliebige geformter Partikel mit größter Abmessung L und zugehöriger Autokorrelation $\gamma(r)$ (aus Ref. [39]).

ximale Ausdehnung des Partikels sei, befindet man sich sicherlich außerhalb des Objekts, also $\gamma(r > L) = 0$. Für alle Entfernungen dazwischen, d. h. $0 < r < L$, muss die Wahrscheinlichkeit, sich im Abstand r vom ursprünglichen Punkt noch innerhalb des Partikels zu befinden, mit steigendem r abfallen. Damit ergibt sich der in Abbildung 3.3 rechts eingezeichnete Verlauf. Bei sehr kleinen Abständen $r \ll L$ kann man das Partikel nur verlassen, wenn man sich in unmittelbarer Nähe der Oberfläche befindet, vgl. Abbildung 3.3 (links). In diesem Bereich ist nach der obigen Diskussion die Autokorrelation näherungsweise gleich eins, und die Abnahme mit zunehmendem r kann durch eine Gerade angenähert werden. Nach Porod ist für diesen Grenzfall die charakteristische Funktion $\gamma(r)$ eines beliebig geformten Objekts über seine spezifische Oberfläche gegeben [85, 88]:

$$\gamma_{\text{Porod}}(r) = 1 - \frac{1}{4} \cdot \frac{O}{V} \cdot r \quad \text{für} \quad r \ll L. \quad (3.13)$$

Dabei ist O die Oberfläche, V das Volumen und somit O/V die spezifische Oberfläche des Partikels.

Die gerade geführte Diskussion soll im Folgenden anhand eines kugelförmigen Partikels mit Radius r_0 veranschaulicht werden. Für diesen Spezialfall gilt $L = 2r_0$. Die gezeigten Näherungen sind jedoch für beliebig geformte Objekte gültig. Für die Berechnung der Intensität mit Gleichung (3.11) sind, abgesehen von dem Faktor $4\pi r^2$, zwei Größen ausschlaggebend: die charakteristische Funktion $\gamma(r)$ sowie deren Gewichtung mit $\sin(qr)/(qr)$. Um den Einfluss der beiden Größen auf die Streufunktion zu veranschaulichen, sind in Abbildung 3.4 unterschiedlich

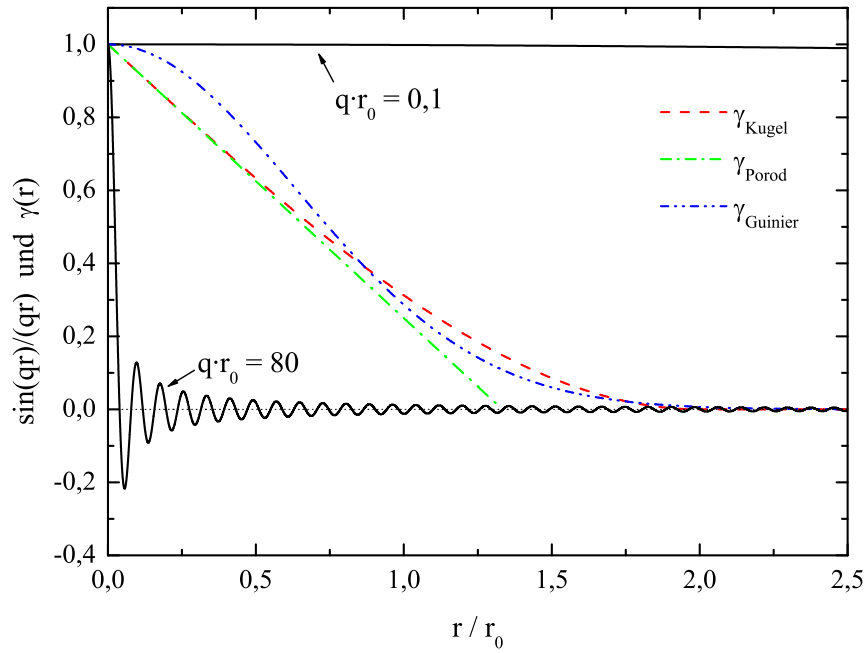


Abbildung 3.4: Charakteristische Funktion der Kugel γ_{Kugel} , Porod- γ_{Porod} und Guinier-Näherung γ_{Guinier} sowie Gewichtsfunktion $\sin(qr)/qr$ mit $qr_0 = 0,1$ und $qr_0 = 80$ (nach Ref. [63]).

abgeleitete $\gamma(r)$ und die Gewichtsfunktion für große und kleine Streulängen q dargestellt. Zusätzlich zur Autokorrelation der Kugel γ_{Kugel} , die sich exakt berechnen lässt [85, 88], sind noch die Guinier- γ_{Guinier} und die Porod-Näherung γ_{Porod} mit eingezeichnet. Die beiden letztgenannten Funktionen sind von Bedeutung für die in Kapitel 4 dargestellte Konstruktion der Modellfunktion von Beaucage [8]. Diese ist von grundlegender Bedeutung für die spätere Auswertung der Experimente. Die beiden Näherungen werden daher im Folgenden noch eingehender diskutiert.

Große Streulängen

Bei großen Streulängen (z. B. $qr_0 = 80$) ist die Gewichtsfunktion $\sin(qr)/(qr)$ nur für kleine Werte r/r_0 ungleich null. In diesem Bereich wird γ_{Kugel} sehr gut durch die charakteristische Funktion von Porod angenähert und die Intensität ergibt sich zu [85, 88]:

$$I_{\text{Porod}}(q) = P \cdot q^{-4}, \quad (3.14)$$

mit $P = 2\pi\Delta\rho^2 O$.

Kleine Streulängen

Für kleine Streulängen (z. B. $qr_0 = 0,1$) kann $\gamma(r)$ durch die Exponentialfunktion angenähert werden. Der entsprechende Ansatz ist als Guinier-Näherung für kleine Streulängen bekannt [49]:

$$\gamma_{\text{Guinier}}(r) = \exp\left(-\frac{3r^2}{4R_g^2}\right). \quad (3.15)$$

R_g bezeichnet den Streumassenradius. Dieser lässt sich für ein beliebig geformtes Objekt gemäß:

$$R_g^2 = \frac{\int \mathbf{r}^2 \rho(\mathbf{r}) d^3r}{\int \rho(\mathbf{r}) d^3r}, \quad (3.16)$$

berechnen. In Analogie zur klassischen Mechanik kann R_g als elektronischer Gyrationradius um das elektronische Massenzentrum betrachtet werden. Für den Spezialfall einer Kugel mit Radius r_0 ergibt sich aus Gleichung (3.16):

$$R_g^2 = \frac{3}{5}r_0^2. \quad (3.17)$$

Im Bereich kleiner Streulängen ist $\sin(qr)/(qr)$ näherungsweise gleich eins. Daher wird die Intensität in diesem Bereich lediglich durch γ_{Guinier} bestimmt. Die Fourier-Transformation der Gaußfunktion in Gleichung (3.15) ist wieder eine Gaußfunktion und daher gilt:

$$I_{\text{Guinier}}(q) = G \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right). \quad (3.18)$$

Für die Intensität bezogen auf ein Partikel ergibt sich der Vorfaktor zu $G = \Delta\rho^2 V^2$. Gleichung (3.18) verdeutlicht, dass bei kleinen Streulängen die Partikelform lediglich über den Streumassenradius eingeht. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die Steigung der charakteristischen Funktion (Gleichung (3.15)) für $r = 0$ den Wert null hat. Somit beschreibt die Guinier-Näherung ein imaginäres Partikel ohne spezifische Oberfläche.

Intensität

Abbildung 3.5 zeigt die exakte Streufunktion einer Kugel

$$I(q) = 9\Delta\rho^2 V^2 \left(\frac{\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)}{(qr_0)^3} \right)^2, \quad (3.19)$$

die erstmals von Rayleigh berechnet wurde [70]. Zum Vergleich sind auch die Porod- und die Guinier-Näherung für die Intensität mit eingezeichnet. In der gezeigten doppeltlogarithmischen Auftragung geht die Intensität aus einem nahezu konstanten Verlauf für kleine qr_0 in

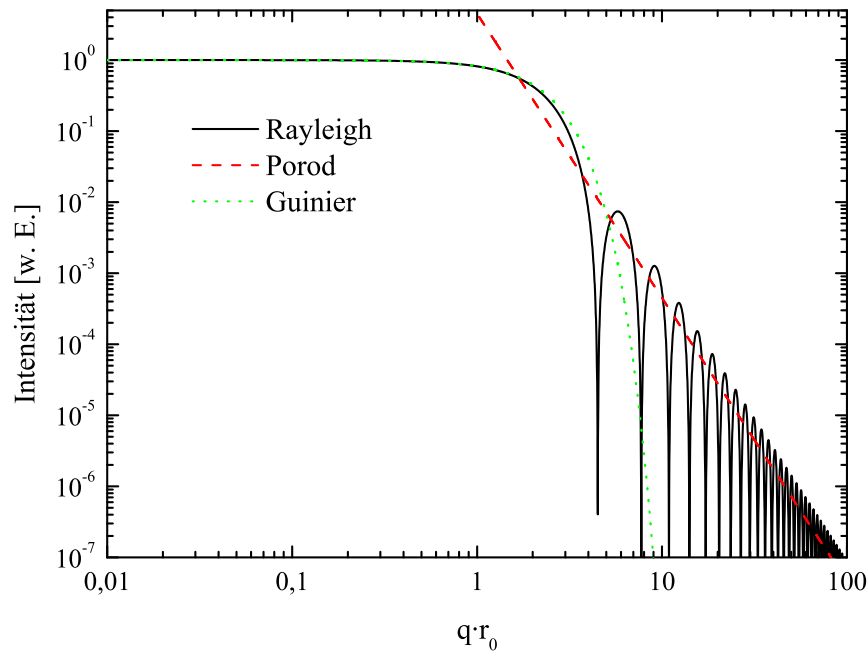


Abbildung 3.5: Exakte Streufunktion einer Kugel nach Rayleigh im Vergleich zu der Guinier- und Porod-Näherung.

einen starken, oszillierenden Abfall über¹. Der Übergang (Kreuzungspunkt) zwischen beiden Bereichen liegt für die Kugel etwa bei $q_{r_0} = \pi/r_0$ [52]. Wie aus Abbildung 3.5 ersichtlich, stimmt die Guinier-Näherung sehr gut mit dem anfänglichen Verlauf der Intensität nach Rayleigh überein. Der zweite Teil der Funktion wird, abgesehen von den Oszillationen, durch die Porod-Näherung wiedergegeben. Demzufolge bezeichnet man das Gebiet kleiner Streulängen als Guinier-Bereich und das Regime großer Streulängen als Porod-Bereich. In Proben, wie sie typischerweise in den Experimenten untersucht werden, sind üblicherweise viele Primärteilchen bzw. Kugeln vorhanden, die sich im Durchmesser unterscheiden. Die Gesamtstreuakurve ergibt sich in einfachster Näherung aus der Summe der einzelnen Intensitäten. Die Oszillationen sind daher bei Streuexperimenten an Kieselsäuren üblicherweise nicht sichtbar.

3.3.3 Allgemeine Eigenschaften der Streufunktion eines homogenen Partikels

Im Folgenden sollen einige Eigenschaften der Streufunktion zusammengefasst werden. Diese sind von Bedeutung bei der Konstruktion von Modellfunktionen. Die Amplitude $A(\mathbf{q})$ wird für

¹Die Einheit „w. E.“ steht für „willkürliche Einheiten“. Sie deutet an, dass Absolutintensitäten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung sind.

$\mathbf{q} = \mathbf{0}$

$$A(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = \Delta\rho \int_V \sigma(\mathbf{r}) d^3r = \Delta\rho V. \quad (3.20)$$

Daraus folgt für $I(\mathbf{q} = \mathbf{0})$:

$$I(\mathbf{q} = \mathbf{0}) = |A(\mathbf{0})|^2 = \Delta\rho^2 V^2 = \Delta\rho^2 V \int_V Q(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.21)$$

Folglich ist

$$\int_V Q(\mathbf{r}) d^3r = V. \quad (3.22)$$

Das Integral der charakteristischen Funktion liefert also das Volumen des streuenden Objekts. Die Autokorrelation erhält man auch aus der Rücktransformation von Gleichung (3.10) über den gesamten reziproken Raum \mathbb{Q} :

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{Q}} I(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3q = V \Delta\rho^2 Q(\mathbf{r}). \quad (3.23)$$

Falls man sich in einem Partikel befindet, ist man nach einer Translation um $\mathbf{0}$ sicher wieder im Partikel, entsprechend der Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist dann $Q(\mathbf{r} = \mathbf{0}) = 1$ und Gleichung (3.23) vereinfacht sich zu:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\mathbf{q}) d^3q = V \Delta\rho^2. \quad (3.24)$$

Die Streuintensität ist also proportional zum Streuvolumen. Mit Gleichung (3.21) ergibt sich:

$$\frac{2\pi^2 I(\mathbf{0})}{J} = V, \quad (3.25)$$

mit der Definition der Invarianten J :

$$J := \frac{1}{4\pi} \int_{\mathbb{Q}} I(\mathbf{q}) d^3q. \quad (3.26)$$

Für isotrope Objekte ist auch das Streudiagramm radialsymmetrisch und folglich:

$$\int_{\mathbb{Q}} I(\mathbf{q}) d^3q = \int_0^\infty I(q) 4\pi q^2 dq = (2\pi)^3 V \Delta\rho^2 \quad (3.27)$$

und

$$J = \int_0^\infty I(q) q^2 dq. \quad (3.28)$$

3.4 Die Streufunktion von Partikelansammlungen

Die bisherigen Betrachtungen dienten der Analyse von einem bzw. einer verdünnten Lösung von vielen, Partikeln. Sind keine Korrelationen zwischen den einzelnen Objekten vorhanden,

dann ist die Gesamtintensität gleich der Summe der gestreuten Intensität an den einzelnen Partikeln [49]. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Silica-Proben handelt es sich jedoch um dichtgepackte kolloide Systeme, bestehend aus einer Ansammlung von Primärteilchen. Diese als Kugelhaufen bzw. Cluster bezeichneten Strukturen bestehen in einfachster Näherung aus vielen identischen Bausteinen (Kugeln), die im Mittel keine Vorzugsrichtung aufweisen². Für die theoretische Beschreibung von Streuexperimenten an derartigen Gebilden ist eine Zerlegung der Intensität in Baustein- und Strukturfaktor zweckmäßig.

3.4.1 Baustein- und Strukturfaktor

Im Folgenden seien eine dichtgepackte Ansammlung von identischen, harten, kugelsymmetrischen Bausteinen und die Anordnung ihrer Streuzentren im Raum vorgegeben. Wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht, resultiert die Gesamtstruktur in dieser Betrachtungsweise aus der Faltung von Struktur S und Baustein B . Somit entspricht die gesamte Autokorrelation per Definition der Selbstfaltung der Faltung von Struktur und Baustein. Da die Faltung assoziativ ist, muss gelten:

$$Q_{\text{Cluster}} = Q_{\text{Struktur}} * \gamma_{\text{Baustein}}. \quad (3.29)$$

Dabei wurde mit „*“ das Faltungsprodukt bezeichnet. Im Folgenden beschreiben Q_{Struktur} die

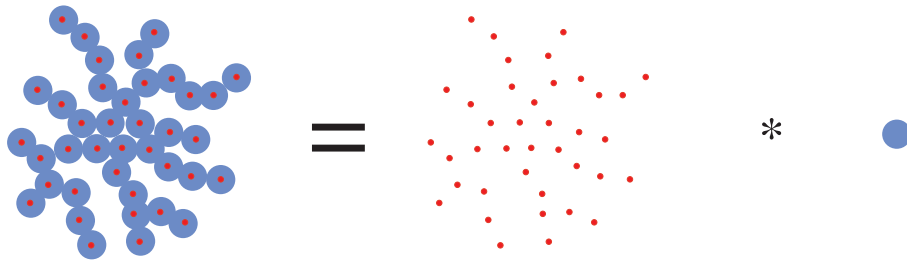


Abbildung 3.6: Veranschaulichung der Zerlegung des Kugelhaufens in Struktur und Baustein [64].

Abstandskorrelation der Partikelzentren und γ_{Baustein} die Autokorrelation eines Partikels. Aus dem Faltungstheorem folgt für die Streuung an dem Cluster

$$\begin{aligned} I_{\text{Cluster}} &\propto \mathcal{F}(Q_{\text{Struktur}} * \gamma_{\text{Baustein}}) \\ &= \mathcal{F}(Q_{\text{Struktur}}) \cdot \mathcal{F}(\gamma_{\text{Baustein}}) \\ &=: S \cdot B. \end{aligned} \quad (3.30)$$

²Die mathematische Definition eines Clusters erfolgt in Kapitel 4.1.

\mathcal{F} ist eine Abkürzung für die Fourier-Transformation in Gleichung (3.6). Die Intensität lässt sich somit als Produkt von Bausteinfaktor B und Strukturfaktor S darstellen. Die Überlegung, die zu Gleichung (3.30) geführt hat, ist vom Prinzip her beliebig oft wiederholbar. Sind beispielsweise viele einzelne Cluster vorhanden, so können diese wieder als Bausteine eines neuen kolloiden Systems aufgefasst werden. Die Intensität ist dann als Produkt aus vielen Baustein- bzw. Strukturfaktoren darstellbar [39]. Es sei angemerkt, dass bei der Herleitung von Gleichung (3.30) vorausgesetzt wird, dass alle Bausteine einen identischen Durchmesser besitzen. Bei den Primärteilchen der Kieselsäure ist allerdings fast immer eine Verteilung an verschiedenen Durchmessern (Polydispersität) vorhanden. Der multiplikative Ansatz in Gleichung (3.30) ist somit nur näherungsweise gültig [52, 83, 63].

3.4.2 Korrelationsfunktion des Strukturfaktors

Für eine Ansammlung von N identischen Partikeln lässt sich der Strukturfaktor schreiben als [49]:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \\ &= N + 2 \sum_{k>j} \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)) \end{aligned} \quad (3.31)$$

bzw. für eine kugelsymmetrische Ansammlung der Objekte:

$$S = N + 2 \sum_{k>j} \frac{\sin(qr_{kj})}{qr_{kj}}. \quad (3.32)$$

Dabei ist $r_{kj} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j|$. \mathbf{r}_k und \mathbf{r}_j bezeichnen die Ortsvektoren zu den Schwerpunkten der Bausteine.

Im Folgenden wird in Analogie zur Korrelationsfunktion der Partikelstreuung die charakteristische Funktion zur Intensitätsberechnung einer Struktur eingeführt. Diese erlaubt es im weiteren Verlauf die Streuintensität von Clustern zu berechnen. Zu diesem Zweck ist eine Zerlegung der Patterson-Funktion in eine Strukturfunktion und eine Gestaltfunktion zweckmäßig. Ausgangspunkt sei die Dichteverteilung des endlich großen Kugelhaufens:

$$\rho(\mathbf{r}, \xi) = \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \quad (3.33)$$

mit dem „Streumassenradius“ der Struktur ξ , der definiert ist über [119]

$$\xi^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2. \quad (3.34)$$

Im Folgenden sei die Dichteverteilung einer unendlich ausgedehnten Struktur vorgegeben:

$$\rho_{\infty}(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \quad (3.35)$$

derart, das gilt

$$\rho(\mathbf{r}, \xi) = \rho_{\infty}(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{\text{Struktur}}(\mathbf{r} - \xi). \quad (3.36)$$

In der letzten Gleichung wurde der Formfaktor $\sigma_{\text{Struktur}}(\mathbf{r} - \xi)$ eingeführt. Dieser erlaubt es die Abstände innerhalb der Struktur getrennt von der äußeren Form und Größe zu bestimmen [56]. Wird ρ_0 in Gleichung (3.8) durch die Dichteverteilung der Struktur $\rho(\mathbf{r})$ und $\sigma(\mathbf{r})$ durch die Gestaltfunktion der Struktur $\sigma_{\text{Struktur}}(\mathbf{r})$ ersetzt, folgt für die Patterson-Funktion [126]:

$$Q_{\text{Struktur}}(\mathbf{r}) = N \cdot K(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}). \quad (3.37)$$

Darin ist N die Anzahl der Partikel innerhalb des Kugelhaufens und $G(\mathbf{r})$ die Korrelationsfunktion der unendlich ausgedehnten Struktur. $K(\mathbf{r})$ ist die Gestaltfunktion. Sie spiegelt sowohl die endliche Größe als auch mögliche Inhomogenitäten innerhalb des Agglomerats wider. Sie ist proportional zum Volumen des Überlapps. Durch Gleichung (3.37) wird deutlich, dass zur Beschreibung eines endlich ausgedehnten Kugelhaufens die Patterson-Funktion $G(\mathbf{r})$ einer unendlich ausgedehnten Struktur mit einem Faktor $K(\mathbf{r})$ multipliziert werden muss. Physikalisch bedeutet dies, dass ein isoliertes, ideales, endlich großes Agglomerat eine eigene Korrelationsfunktion besitzt. Dies ist von großer Bedeutung für die Untersuchung der Kieselsäure, da es sich bei dieser um ein räumlich beschränktes Objekt handelt. Wird die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ aufgeteilt in eine Selbstkorrelation, also in die Korrelation eines Partikels mit sich selbst, und in die wechselseitige Korrelation $g(\mathbf{r})$, so kann geschrieben werden

$$G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{0}) + g(\mathbf{r}). \quad (3.38)$$

$\delta(\mathbf{0})$ ist die Deltafunktion. Somit ergibt sich für den Strukturfaktor [126]:

$$S = N \left(1 + \int_{\mathbb{R}^3} K(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d^3r \right) \quad (3.39)$$

bzw. für eine kugelsymmetrische Ansammlung von Partikeln [126]:

$$S = N \left(1 + 4\pi \int_0^{\infty} K(r) g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \right). \quad (3.40)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass $K(\mathbf{r})$ nur für geometrisch einfache Strukturen berechenbar ist und mögliche Inhomogenitäten in der experimentell untersuchten Struktur oft unbekannt sind [56, 126, 85, 88]. Oftmals besteht die Möglichkeit $K(\mathbf{r})$ durch einen Ansatz zu bestimmen. Als Kriterium zur Auswahl soll, analog zur Betrachtung in Abschnitt 3.3.3, die integrale Eigenschaft

von $K(r)$ korrekt wiedergegeben werden. Für eine mögliche Näherung soll daher im Folgenden die Forderung

$$V \propto \int_{\mathbb{R}^3} K(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.41)$$

gelten. Dabei ist V das Volumen des Objekts. Gleichung (3.41) lässt sich einfach begründen. Das Volumenintegral der charakteristischen Funktion liefert bei verdünnten homodispersen Systemen das Teilchenvolumen, vgl. Gleichung (3.22). Wegen möglicher Inhomogenitäten in der Struktur muss das Integral jedoch nicht zwingend identisch mit dem Partikelvolumen sein.

Eine weitere wesentliche Bedingung für die Konstruktion der Patterson-Funktion ergibt sich durch die Interpretation der Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ als Wahrscheinlichkeit, ein Partikel im Abstand $|\mathbf{r}|$ von einem Baustein im Ursprung zu finden. Alle Bausteine sollen dabei per Definition zum gleichen Cluster gehören [104]. In einem Volumen V finden sich dann N Primärteilchen:

$$N = \int_V g(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.42)$$

3.4.3 Die Streukurve von einem linearen Kugelhaufen

Abschließend sollen die bisherigen Erkenntnisse anhand eines einfachen Beispiels konkretisiert werden. Ausgangspunkt bildet ein möglichst einfacher Kugelhaufen. Er besteht aus einer linearen Anordnung von N monodispersen Kugeln mit Radius r_0 , welche jeweils die nächsten Nachbarn berühren. Von dieser Clusterart seien beliebig viele vorhanden, deren Orientierung im Mittel rein zufällig ist. Ausgangspunkt zur Berechnung des Strukturfaktors S bildet daher Gleichung (3.32), die sich für die gemachten Annahmen weiter vereinfachen lässt [39]:

$$S = N + 2 \cdot \sum_{j=1}^{N-1} (N-j) \frac{\sin(jq2r_0)}{jq2r_0}. \quad (3.43)$$

Für den Bausteinfaktor B kann der Ausdruck von Rayleigh (3.19) verwendet werden. Abbildung 3.7 zeigt die gestreute Intensität $I = S \cdot B$ als Funktion der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung für das Beispiel einer Kette bestehend aus $N = 32$ Kugeln mit Radius $r_0 = 10$ nm. Erkennbar sind drei Bereiche unterschiedlicher Steigung, die durch Kreuzungspunkte getrennt sind. Der Bereich großer Streulängen entspricht der Streuung an den Bausteinen. Im Gegensatz zur Streukurve der reinen Partikelstreuung in Abbildung 3.5 ist jedoch der Guinier-Bereich aus der Streuung an der Kugel verdeckt. Es ist ein weiterer Bereich mit $I \propto q^{-1}$ erkennbar. Erst bei sehr kleinen Streulängen ist der Guinier-Bereich sichtbar. Im gezeigten Beispiel ist dies der Guinier-Bereich, der zu Streuung am Kugelhaufen gehört. Bereits dieses einfache Beispiel gibt den prinzipiellen Verlauf der gestreuten Intensität an der Kieselsäure wieder. Im Detail gibt es jedoch Unterschiede. Wie bereits erwähnt, fehlen die Oszillationen in den experimentellen

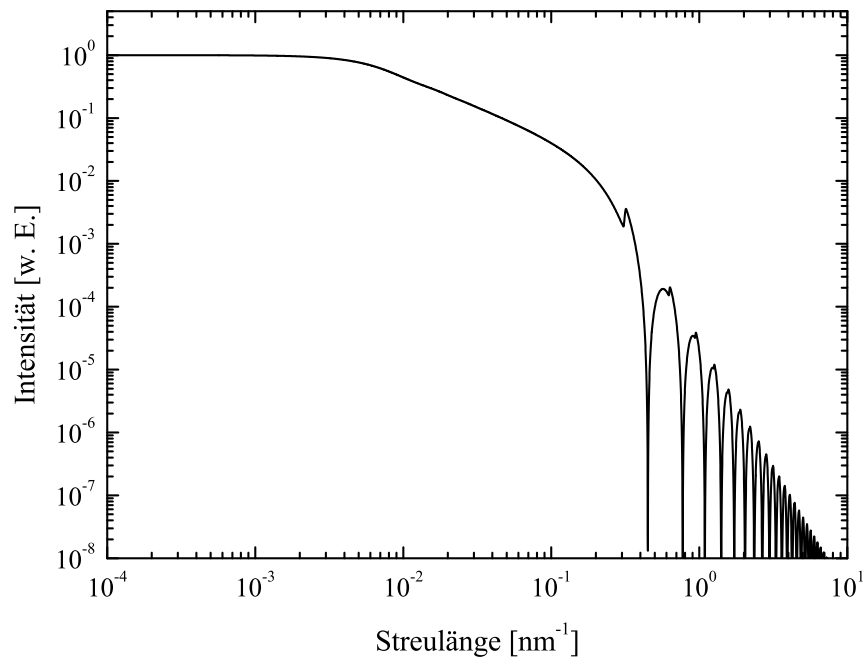


Abbildung 3.7: Streukurve einer linearen Kugelanordnung bestehend aus $N = 32$ Kugeln mit Radius $r_0 = 10 \text{ nm}$.

Streukurven. Zusätzlich unterscheiden sich die Steigungen aus der experimentellen Kurve von denen aus der Theorie. Dieser zentrale Punkt kann im Rahmen der in diesem Kapitel vorgestellten Grundlagen der Kleinwinkelstreuung nicht gedeutet werden. Im nächsten Kapitel wird daher auf die Theorie der Fraktale eingegangen. Sie erlaubt eine systematische Modellierung der interessierenden Bausteine und Strukturen und gestattet somit eine Analyse der Streukurven und damit letztlich eine Modellvorstellung für den hierarchischen Aufbau der Kieselsäure.

Kapitel 4

Streuung an fraktalen Strukturen

In Kapitel 2 wurde deutlich, dass die Kieselsäure aus Primärteilchen aufgebaut ist, welche sich zu größeren Objekten zusammenlagern können. Diese so entstandenen dicht gepackten kolloiden Systeme können wieder als Bausteine eines neuen, größeren Agglomerats aufgefasst werden. Dieser Prozess ist vom Prinzip her beliebig fortsetzbar. Auf diese Weise entstehen hierarchische Strukturen. Die Ansammlung und Form der einzelnen Teilchen erscheint zunächst willkürlich. Durch die Theorie der Fraktale von Mandelbrot [74] wurde jedoch ein Konzept geschaffen, derartige Objekte zu klassifizieren und quantitativ zu analysieren. Insbesondere lassen sich daraus die Ergebnisse von Streuexperimenten an Fraktalen, welche im Folgenden als Modell für die Silica dienen sollen, ableiten. Bereits an dieser Stelle sei jedoch auf einen zentralen Unterschied zwischen dem physikalischen Aufbau und der mathematischen Beschreibung hingewiesen. In der theoretischen Diskussion ist der oben beschriebene Agglomerationsvorgang beliebig – sowohl zu kleineren als auch zu größeren Skalen – fortsetzbar. Dahingegen ist im Realfall der fraktale Charakter hin zu kleinen Längenskalen durch den atomaren Aufbau und zu großen Längenskalen durch die endliche Größe des Objekts begrenzt.

Im folgenden Abschnitt soll zunächst der Begriff des Fraktals anhand eines einfachen Beispiels eingeführt und danach entsprechend den Anforderungen der vorliegenden Arbeit verallgemeinert werden. Diese Grundlagen dienen dann der Ableitung der prinzipiellen Streukurve eines Fraktals, woraus sich im anschließenden Abschnitt eine Modellfunktion für die Streuung an hierarchischen Kugelanordnungen ergibt.

4.1 Fraktale Strukturen

4.1.1 Einführung

Das Konzept soll anhand eines einfachen Beispiels veranschaulicht werden [24]. Gegeben sei ein Würfel mit der Kantenlänge L . Ist die Kantenlänge nur $L/2$, so ist das Volumen nur noch $(1/2)^3 L^3$, d. h. für das Volumen V gilt $V(L/2) = (1/2)^3 \cdot V(L)$. Allgemeiner formuliert ist das Volumen eines Würfels mit der Kantenlänge L/λ um $(1/\lambda)^d$ kleiner als das bei einer Kantenlänge L , also:

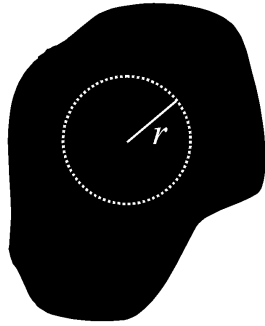
$$V(L/\lambda) = \lambda^{-d} V(L), \quad (4.1)$$

mit der Dimension d des betrachteten Objekts. Die Lösung der Gleichung (4.1) ist $V(L) \propto L^d$ und besagt, dass das Volumen V und die Ausdehnung L eines Objekts über seine Dimension d miteinander verknüpft sind.

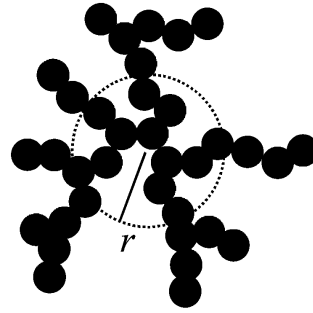
In der euklidischen Geometrie kann man geometrische Objekte durch ganzzahlige Exponenten der Längeneinheit (Dimension d) beschreiben. Die Dimension einer Länge ist 1, die einer Fläche 2 und die von einem Volumen 3. Allerdings existieren auch kompliziertere Strukturen, die eine gebrochene Dimension aufweisen. Sie werden im Folgenden als Fraktale (lateinisch: fractus = gebrochen) bezeichnet. Im Zusammenhang mit der Kieselsäurestruktur sind dabei die so genannten Massen- und Oberflächenfraktale von besonderer Bedeutung. Daher erfolgt ihre Behandlung in den nächsten Abschnitten getrennt voneinander.

4.1.2 Massenfraktale

Ziel der folgenden Diskussion ist es, die Masse eines Fraktals zu bestimmen. In Analogie zum obigen Beispiel kann man auch zu diesem Zweck eine fraktale Dimension, die so genannte massenfraktale Dimension d_m , einführen. Wegen der einfacheren Darstellung sollen zunächst ein kompakter Körper und ein Fraktal getrennt voneinander betrachtet werden. Ihre Ausdehnung soll genügend groß sein, so dass Einflüsse durch die begrenzten Abmessungen nicht vorhanden sind. Bestimmt man das Volumen V bei einem kompakten Körper innerhalb einer Messkugel mit Radius r im dreidimensionalen Raum, so ist es proportional zu r^3 . Damit gilt auch für die Masse m der Kugel $m(r) \propto r^3$. Abbildung 4.1 (a) veranschaulicht den Gedankengang im Zweidimensionalen. Abbildung 4.1 (b) zeigt ein verzweigtes Gebilde, das als einfaches Beispiel für eine fraktale Struktur dient. Im Folgenden sollen nur fraktale Strukturen betrachtet werden, bei der jeder Baustein mindestens einen weiteren Baustein berührt. Im gezeigten Beispiel wird deutlich, dass die Masse innerhalb des durch die Kugel umschlossenen Volumens kleiner sein



(a) kompakt



(b) nicht kompakt

Abbildung 4.1: Veranschaulichung (a) eines kompakten und (b) eines nicht kompakten Körpers (aus Ref. [39]).

muss als beim gerade betrachteten kompakten Körper. Der Massenzuwachs in Abhängigkeit vom Radius ist demzufolge nicht mehr proportional zu r^3 . Unter einem Massenfraktal bzw. Volumenfraktal werden daher im Folgenden alle Objekte zusammengefasst, für die gilt:

$$m(r) \propto V(r) \propto r^{d_m}. \quad (4.2)$$

Diese Gleichung ist auch für weitere physikalische Größen gültig. Ist beispielsweise das Fraktal wie in Abbildung 4.1 (b) gezeigt aus Kugeln aufgebaut, kann auch die Anzahl der Bausteine N auf die erläuterte Weise mit dem Radius in Verbindung gebracht werden. Aus der Diskussion wird deutlich, dass die einfachen geometrischen Objekte wie beispielsweise eine Kugel einen Spezialfall einer fraktalen Struktur darstellen. Da für eine Linie $d_m = 1$ und für ein kompaktes Volumen $d_m = 3$ gilt, ist die massenfraktale Dimension im dreidimensionalen Raum auf einen Bereich $1 \leq d_m \leq 3$ eingeschränkt. Es sei jedoch noch darauf hingewiesen, dass allein durch Kenntnis der massenfraktalen Dimension nicht zweifelsfrei auf die Struktur geschlossen werden kann. Ist beispielsweise $d_m = 2$ so kann es sich um eine Kugelanordnung und wie im letzten Abschnitt verdeutlicht auch um eine Fläche handeln.

4.1.3 Oberflächenfraktale

Auch bei Oberflächen soll zunächst zwischen glatten und fraktal rauen Strukturen unterschieden werden. Abbildung 4.2 veranschaulicht die Merkmale. Bestimmt man den Flächeninhalt O einer glatten Oberfläche, so ist dieser unabhängig vom gewählten Maßstab ℓ , also $O(\ell) = \text{const.}$ Bei der fraktal rauen Oberfläche ist der Inhalt der Fläche vom gewählten Maßstab abhängig [123, 4]:

$$O(\ell) \propto \ell^{2-d_s}. \quad (4.3)$$

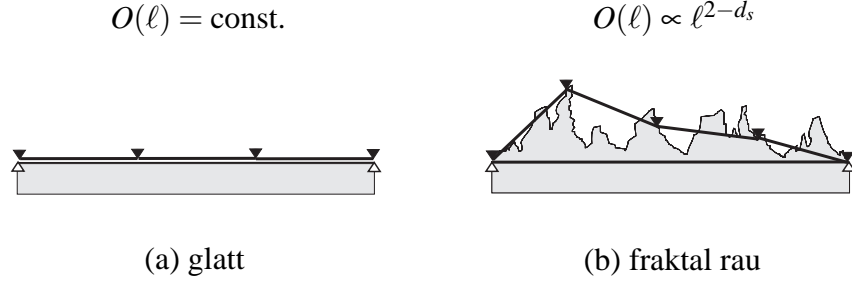


Abbildung 4.2: (a) Glatte und (b) fraktal raue Oberfläche (aus Ref. [63]).

d_s bezeichnet die oberflächenfraktale Dimension. Glatte Flächen stellen einen Spezialfall mit $d_s = 2$ im dreidimensionalen Raum dar. Die oberflächenfraktale Dimension ist damit auf den Bereich $2 \leq d_s \leq 3$ eingeschränkt.

4.1.4 Selbstähnliche und selbstaffine Fraktale

Bisher wurden selbstähnliche Fraktale betrachtet. Sie sind definiert durch [94]:

$$m(r) = a \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^{d_m}. \quad (4.4)$$

Dabei ist r der Radius des Fraktals (Clusters), r_0 der Radius der Bausteine, d_m die massenfraktale Dimension und a ein Vorfaktor. Basierend auf den Ergebnissen von Simulationen soll der Vorfaktor im Folgenden gleich eins gesetzt werden [124]. Gleichung (4.4) ist gleichbedeutend zu

$$m(\lambda \cdot r) = \lambda^{d_m} \cdot m(r). \quad (4.5)$$

Der Skalierungsfaktor λ ist unabhängig von der Richtung, das betrachtete Objekt dementsprechend isotrop. Strukturen, die auf verschiedenen Längenskalen ähnlich sind und der Gleichung (4.4) genügen, werden im Folgenden als selbstähnliche bzw. isotrope Fraktale bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen Kieselsäurecluster studiert werden, deren äußere Form anisotrop ist. Die Anisotropie ergibt sich durch eine äußere Kraft, die auf die Kieselsäure einwirkt. Die Richtung der Kraft soll dabei definitionsgemäß parallel zur z -Achse des Koordinatensystems sein. Folglich besitzt der betrachtete Cluster Rotationssymmetrie um diese Richtung. Eine Auswertung der experimentellen Daten basierend auf Gleichung (4.4) ist somit nicht mehr gerechtfertigt. Derartige Systeme können mit dem Konzept der selbstaffinen Fraktale modelliert werden [26, 25, 94]. Ein selbstaffines Fraktal im dreidimensionalen Raum ist formal in dem Sinne definiert, dass $m(\lambda x, \lambda y, \lambda^H z)$ statistisch selbstähnlich zu $m(x, y, z)$ ist, wobei $H \neq 1$ als Hurst-Exponent bezeichnet wird und x, y und z die Richtungskordinaten sind:

$$m(\lambda x, \lambda y, \lambda^H z) = \lambda^d m(x, y, z) \quad (4.6)$$

Für $H = 1$ resultiert hieraus der Spezialfall eines selbstähnlichen Fraktals. Man kann Gleichung (4.6) folgendermaßen interpretieren: Wird ein selbstaffines Objekt in x - bzw. y -Richtung mit dem Faktor λ skaliert, so muss es in die z -Richtung mit dem Faktor λ^H skaliert werden. In diesem Sinne ist Selbstaffinität als eine Erweiterung der selbstähnlichen Gebilde auf anisotrope Strukturen aufzufassen [117]. Dementsprechend bleibt die Skaleninvarianz erhalten, allerdings mit verschiedenen Exponenten in die verschiedenen Richtungen. Dies führt zu folgenden Definitionen, vgl. Ref. [94]:

$$\begin{aligned} m &= \left(\frac{x}{r_0} \right)^{d_h} \\ m &= \left(\frac{y}{r_0} \right)^{d_h} \\ m &= \left(\frac{z}{r_0} \right)^{d_v} . \end{aligned} \tag{4.7}$$

In den letzten Gleichungen ist angenommen, dass sich die Form der Bausteine bei dem oben beschriebenen Deformationsexperiment nicht verändert, was aufgrund des molekularen Aufbaus der Primärteilchen der Kieselsäure, vgl. Kapitel 2, auch nicht zu erwarten ist. Für die geplante Berechnung der Streuung an anisotropen Clustern in Kapitel 8 sind die letzten Gleichungen unhandlich. Für die weitere Diskussion werden daher unter dem Oberbegriff des selbstaffinen Massenfraktals alle Objekte zusammengefasst, für die gilt [94]:

$$m = \left(\frac{(xyz)^{1/3}}{r_0} \right)^d . \tag{4.8}$$

Die letzte Definition ist eine Umformulierung der Gleichungen (4.7) [94]. Die fraktalen Dimensionen d_h und d_v lassen sich aus d berechnen. Der Informationsgehalt ist daher der Gleiche.

4.2 Streuung von fraktalen Objekten

Für die Berechnung der gestreuten Intensität, Gleichung (3.10), von fraktalen Objekten ist die Kenntnis der Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ notwendig, vgl. Abschnitt 3.4.2. Im Folgenden soll wegen der einfacheren Diskussion ein unendlich ausgedehntes selbstähnliches Fraktal betrachtet werden. Deshalb ist die Einführung einer Gestaltfunktion zunächst nicht notwendig. Die Erweiterung auf selbstaffine Fraktale wird in Kapitel 8 vollzogen. Die charakteristische Funktion $g(r)$ für ein Massenfraktal ist gegeben durch [39]:

$$g(r) \propto r^{d_m-3} . \tag{4.9}$$

Für Längenskalen, die kleiner sind als die kleinsten Abmessungen des Objekts ist die Autokorrelation durch die Oberfläche bestimmt, vgl. Kapitel 3.3. Als Verallgemeinerung zu Gleichung (3.13) kann die charakteristische Funktion einer fraktal rauen Oberfläche geschrieben werden [39]:

$$\gamma(r) = c_1 (1 - c_2 r^{3-d_s}), \quad (4.10)$$

mit den nicht näher spezifizierten Konstanten c_1 und c_2 . Bei der Berechnung der gestreuten Intensität über die Fourier-Transformation in Gleichung (3.10) resultiert aus der 1 eine Deltafunktion im Fourier-Raum $\delta(q=0)$. Dieser Term ist nur für $q=0$ von Bedeutung. Jedoch ist die Intensität bei dieser Streulänge im Experiment durch den intensiven Primärstrahl überdeckt. Der relevante Term der charakteristischen Funktion ist somit auch für Oberflächenfraktale eine Potenzfunktion bzw. allgemein:

$$g(r) \propto r^{-\eta}. \quad (4.11)$$

Dabei ist $\eta = 3 - d_m$ für Massenfraktale bzw. $\eta = d_s - 3$ für Oberflächenfraktale.

Für die gestreute Intensität nach Gleichung (3.11) folgt daher:

$$I(q) \propto \int_0^\infty r^{-\eta} \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr. \quad (4.12)$$

$I(q)$ kann mit einer Skalenüberlegung bestimmt werden. Hierzu wird q mit einem konstanten Faktor a multipliziert und in Gleichung (4.12) eingesetzt, woraus sich die folgende Bedingung ableitet [39]:

$$I(aq) = a^{\eta-3} I(q). \quad (4.13)$$

Gelöst wird die letzte Gleichung durch eine Potenzfunktion der Streulänge q :

$$I(q) \propto q^{\eta-3}. \quad (4.14)$$

Wird folglich die gestreute Intensität I doppeltlogarithmisch als Funktion der Streulänge q aufgetragen, so kann aus der Steigung direkt die fraktale Dimension abgelesen werden.

4.3 Modellfunktionen für die Streuung an hierarchischen Kugelanordnungen

Die in den letzten Abschnitten gewonnenen Erkenntnisse über die Streuung an Fraktalen dienen im Folgenden der Ableitung einer Modellfunktion für die Streuung an Kieselsäure. Im Gegensatz zum letzten Abschnitt soll dabei auch der Einfluss einer endlichen Clustergröße berücksichtigt werden. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 3 lässt sich die gestreute Intensität

von einem Kugelhaufen im einfachsten Fall als Produkt aus Baustein- B und Strukturfaktor S darstellen:

$$I = S \cdot B. \quad (4.15)$$

Daher soll die Modellierung der Cluster und der Bausteine getrennt voneinander erfolgen.

4.3.1 Bausteinfaktor

Kieselsäurecluster sind aus näherungsweise kugelsymmetrischen Bausteinen mit fraktal rauer Oberfläche aufgebaut. Die Streuung an Kugeln wurde bereits von Rayleigh (Gleichung (3.19)) berechnet [70]. Im Grenzfall großer Streulängen ist hierfür der Ausdruck von Porod $I \propto q^{-4}$ eine gute Näherung. Jedoch ist bei einer rauen Kugeloberfläche $I \propto q^{-(6-d_s)}$. Dementsprechend bietet der Bausteinfaktor von Rayleigh keine Möglichkeit eine oberflächenfraktale Dimension $d_s > 2$ zu berücksichtigen. Daher hat Beaucage [8] ausgehend von einer Näherung für eine Kugel mit glatter Oberfläche ($d_s = 2$) einen möglichen Ausdruck für den Formfaktor abgeleitet, der es gestattet, eine fraktal raue Kugeloberfläche mit einzubeziehen. Die Grundidee von Beaucage beruht zum einen auf der Annahme, dass die Streukurve $I(q)$ beliebig viele Potenzgesetzbereiche $I_{n,P}(q) \propto q^{-\alpha_n}$, mit unterschiedlicher Steigung, aufweist. Zum anderen wird vorausgesetzt, dass für jeden dieser Terme ein Guinier-Bereich $I_{n,G}(q) \propto G_n \exp(-q^2 R_g^2/3)$ existieren muss. Durch die Aufsummierung der einzelnen Bereiche $I_n(q)$, d. h.

$$I(q) = \sum_n (I_{n,G} + I_{n,P}) = \sum_n \left(G_n \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + P_n \cdot q^{-\alpha_n} \right), \quad (4.16)$$

erhält Beaucage die globale Streukurve. Die Vorfaktoren P_n und G_n bleiben zunächst unspezifiziert und müssen daher durch Anpassen an experimentelle Daten bestimmt werden. Die Brauchbarkeit des Verfahrens demonstrierte Beaucage in verschiedenen Publikationen [8, 12, 11, 9, 10, 96]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll jedoch der Idee von Fröhlich [39] gefolgt werden. Bei dieser wird der Ansatz von Beaucage ausschließlich zur Modellierung des Bausteinfaktors einer Kugel mit fraktal rauer Oberfläche verwendet.

Zur Modellierung einer Kugel mit fraktal rauer Oberfläche geht Beaucage von der Guinier- und von der Porod-Näherung aus. Beide sind in ihrem jeweiligen Gültigkeitsbereich eine gute Näherung der Streukurve. Zudem kann der Ausdruck von Porod ($I \propto q^{-4}$) durch Gleichung (4.14) ($I \propto q^{-(6-d_s)}$) ersetzt werden. Mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsüberlegung konnte Beaucage die endliche Größe der Bausteine berücksichtigen und gleichzeitig den Einfluss des Porod-Terms außerhalb seines Gültigkeitsbereiches eliminieren [11]. Letztlich resultiert der folgende

Ausdruck für den Bausteinfaktor:

$$B(q, G, R_g, P, d_s) = G \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + P \cdot (q^*)^{-(6-d_s)} \quad (4.17)$$

mit

$$q^* = \frac{q}{\left(\operatorname{erf}(q R_g / \sqrt{6})\right)^3}. \quad (4.18)$$

q^* stellt eine effektive Streulänge dar, durch die eine endliche Größe der Bausteine berücksichtigt wird. $\operatorname{erf}(x)$ bezeichnet die Gauß'sche Fehlerfunktion und R_g ist der durch Gleichung (3.16) definierte Streumassenradius. Für den Spezialfall eines kugelförmigen Bausteins mit Radius r_0 ist dieser gegeben durch $R_g^2 = (3/5)r_0^2$. Die Konstante $G = \Delta\rho^2 V^2$ entspricht dem Vorfaktor der Guinier-Näherung. Für $d_s = 2$ ist $P = 2\pi(\Delta\rho)^2 O$ definiert durch die Porod-Näherung, vgl. Gleichung (3.14). O bezeichnet die Oberfläche des Partikels und $\Delta\rho$ die Streuzentrendichte.

Es sei angemerkt, dass durch die Einführung einer endlichen Größe der Bausteine das einfache Potenzgesetz $I \propto q^{-(6-d_s)}$ für die Streuung an fraktal rauen Oberflächen nur noch im Bereich $q > 1/r_0$ erhalten bleibt. Eine minimale Größe der Bausteine, bedingt durch den Aufbau der Primärteilchen aus SiO_2 Molekülen, muss ebenfalls zu einer Abweichung vom fraktalen Verhalten führen. Allerdings ist, bedingt durch den beschränkten Streulängenbereich in den durchgeführten Experimenten, im Streudiagramm kein Einfluss sichtbar. Er wird daher im Weiteren nicht berücksichtigt.

Für $d_s = 2$ sind alle Parameter von Gleichung (4.17) berechenbar und der Formfaktor von Beaucage kann dann mit dem von Rayleigh verglichen werden, vgl. Abbildung 4.3. Für die Darstellung wurden $\Delta\rho = 1 \text{ nm}^{-3}$ und $r = 10 \text{ nm}$ gewählt. Abgesehen von den Oszillationen sind die beiden Streukurven identisch. Gleichung (4.17) stellt also mindestens eine sehr gute Näherung dar. Von Vorteil ist die Erweiterbarkeit auf beliebige oberflächenfraktale Dimensionen. Zusätzlich wird durch die nicht vorhandenen Oszillationen in der Streukurve von Beaucage eine einfachere Anpassung an die experimentellen Daten ermöglicht.

Für $d_s > 2$ leiteten Bale und Schmidt [4] einen Vorfaktor k für die Relation $I = k q^{-(6-d_s)}$ ab, der von Wong und Bray korrigiert wurde [123]:

$$k \approx \pi N_0 (\Delta\rho)^2 \Gamma(5 - d_s) \frac{\sin[\pi \cdot (3 - d_s)/2]}{3 - d_s}. \quad (4.19)$$

Mit der Gammafunktion $\Gamma(x)$ und $N_0 = n \cdot r^{d_s}$. Nach Bale und Schmidt gibt n die Anzahl der Quadrate mit Kantenlänge L an, die notwendig sind, alle Punkte der Oberfläche zu überdecken. In Analogie zur Vorgehensweise von Beaucage wird angenommen, dass P in Gleichung (4.17) für den Fall $d_s > 2$ durch k ersetzt werden kann. Der somit definierte Vorfaktor soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit als verallgemeinerte Porod-Konstante bezeichnet werden. Für eine

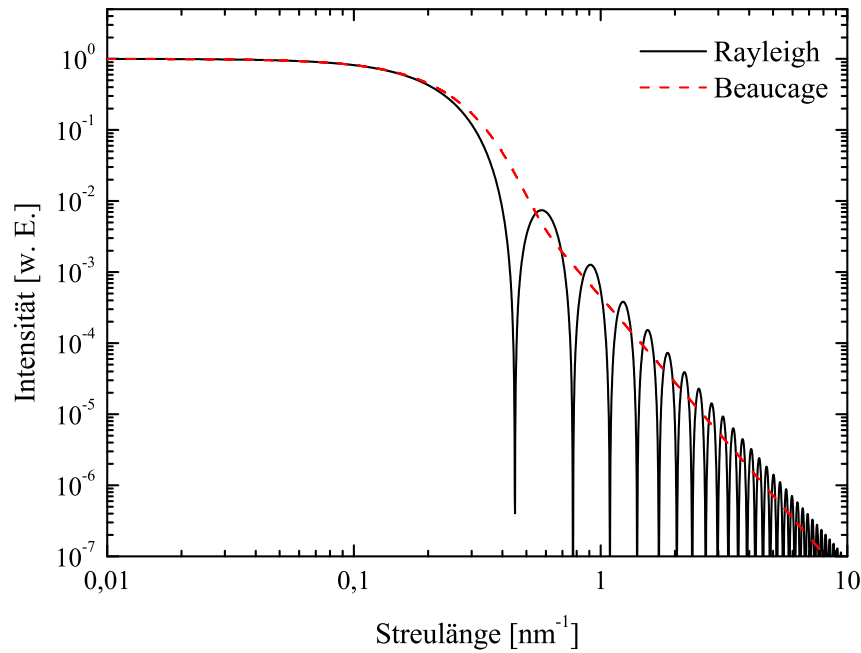


Abbildung 4.3: Formfaktor der Kugel nach Rayleigh (Gleichung (3.19)) und nach Beaucage (Gleichung (4.17)).

spätere Anwendung der Modellfunktion ist es sinnvoll die Gleichung (4.17) durch die Guinier-Konstante zu dividieren. Der Vorfaktor beim Ausdruck von Guinier ist dann gleich eins und der Vorfaktor der Porod-Näherung wird zu $\tilde{P} = P/G$. Setzt man die Ausdrücke für P und G ein, wird deutlich, dass $\tilde{P} \propto O/V$. Somit sind in Gleichung (4.17) alle Parameter, abgesehen von N_0 , bestimmt. Die oberflächenfraktale Dimension lässt sich jedoch auch getrennt vom Vorfaktor aus der Steigung, gemäß Gleichung (4.17), ermitteln. Dadurch kann man prinzipiell N_0 aus dem Experiment erhalten. Für $d_s = 2$ muss Gleichung (4.19) den Ausdruck von Porod für glatte Oberflächen enthalten. Für diesen Grenzfall muss folglich gelten: $N_0(d_s = 2) = O$. Nachteilig für die geplante Analyse ist allerdings die Abhängigkeit des Vorfaktors \tilde{P} von einer im Realfall immer vorhandenen Polydispersität der Kugeldurchmesser. Rechnungen von Mittelbach für Kugeln mit glatter Oberfläche zeigen ein Anwachsen der spezifischen Oberfläche O/V , folglich ein Anwachsen von \tilde{P} mit steigender Breite einer Verteilung an Durchmessern [77]. Es ist also anzunehmen, dass N_0/G sowohl von einer möglichen Verteilung an Radien als auch von der oberflächenfraktalen Dimension abhängig ist.

4.3.2 Strukturfaktor

Der Strukturfaktor ist das Integral der Autokorrelation. Die charakteristische Funktion eines mathematischen Fraktals ist $\gamma(r) \propto r^{d_m-3}$, vgl. Abschnitt 4.2. Im Gegensatz zum idealen Mo-

dell besitzen die experimentell untersuchten Gebilde eine beschränkte Ausdehnung. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 3 kann die endliche Größe durch eine Gestaltfunktion $K(r)$ berücksichtigt werden. $K(r)$ ist a priori nicht bekannt. In der Literatur finden sich daher verschiedene Ansätze [103]. Der gebräuchlichste ist $K(r) = \exp(-r/\xi)$ [109], womit sich die Korrelationsfunktion schreibt:

$$\gamma(r) = \frac{d_m}{4\pi r_0^d} r^{d_m-3} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) + \delta(r). \quad (4.20)$$

Somit ergibt sich der Strukturfaktor zu [109]:

$$S(q, \xi, r_0, d_m) = 1 + \frac{\Gamma(d_m + 1)}{(q r_0)^{d_m}} \left(1 + \frac{1}{(q \xi)^2}\right)^{\frac{1-d_m}{2}} \frac{\sin[(d_m - 1) \arctan(q \xi)]}{(d_m - 1)}. \quad (4.21)$$

In der letzten Gleichung bezeichnet d_m die massenfraktale Dimension, r_0 den Radius der Bausteine, ξ den Streumassenradius des beschränkten Fraktals und q die Streulänge. In Abbildung 4.4 sind die Auswirkungen der Multiplikation der Korrelationsfunktion mit $\exp(-r/\xi)$ und der Berücksichtigung der Selbstkorrelation ($\delta(r)$) auf den Strukturfaktor schematisch dargestellt. Aus der unbeschränkten Funktion $\gamma(r) \propto r^{d_m-3}$ folgt das bereits aus Abschnitt 4.2 bekannte Potenzgesetz, d. h. es gilt $S(q) \propto q^{-d_m}$. Durch die Multiplikation mit der Gestaltfunktion

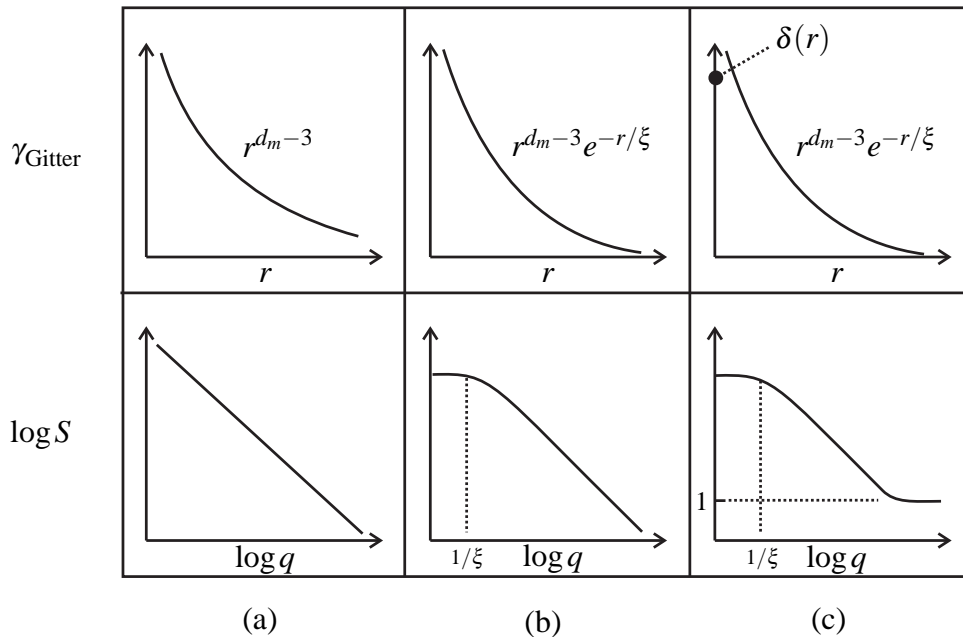


Abbildung 4.4: Auswirkung einer Größenbeschränkung des Fraktals auf den Strukturfaktor. In der oberen Zeile ist die charakteristische Funktion, in der unteren der Strukturfaktor skizziert. (a) Unbeschränktes Fraktal, (b) beschränktes Fraktal ($r > \xi$) und (c) Berücksichtigung der Selbstkorrelation ($\delta(r)$) (nach Freltoft [38]).

$\exp(-r/\xi)$ wird der Zusammenhang $S \propto q^{-d_m}$ auf Werte $q \gg 1/\xi$ limitiert. Die Berücksichtigung der Selbstkorrelation schränkt den Gültigkeitsbereich des einfachen Potenzgesetzes weiter ein. Es ist letztlich nur noch im Bereich $1/\xi \ll q \ll 1/(2r_0)$ gültig. In der Literatur finden sich viele Auswertungen von Streuexperimenten an hierarchischen Kugelanordnungen, die auf dem gerade vorgestellten Strukturfaktor basieren [26]. Die dabei notwendige Genauigkeit wird in theoretischen Arbeiten untermauert [59, 126]. Allerdings wird der Strukturfaktor häufig auch an Streukurven angepasst, bei denen der Übergang vom massenfraktalen Bereich zum Guinier-Regime nicht mehr im experimentell zugänglichen Fenster liegt [39, 63]. Vollnhals konnte durch die Analyse von Modellstrukturen belegen, dass dabei ein großer Fehler auftreten kann [116]. Dieser wichtige Aspekt wurde bisher kaum beachtet. Die daraus resultierenden Fehler sind dementsprechend unbekannt. In Kapitel 6 erfolgt daher eine gründliche Analyse der mit der Modellfunktion ermittelten Strukturparameter bei beschränkten und unbeschränkten Streudiagrammen.

4.3.3 Prinzipielles Streudiagramm eines Fraktals

Die gerade gewonnenen Erkenntnisse über die Streuung an Fraktalen in Verbindung mit den Grundlagen der Kleinwinkelstreuung in Kapitel 3 lassen sich in Abbildung 4.5 zusammenfassen. Skizziert ist die Intensität, also das Produkt aus Baustein- und Strukturfaktor, in doppelt-logarithmischer Auftragung als Funktion der Streulänge q . Während aus den Steigungen die fraktalen Dimensionen bestimmt werden können, spiegelt der Kreuzungspunkt zwischen zwei Bereichen mit unterschiedlicher Steigung die Strukturgröße des untersuchten Objekts wider. Beispielsweise resultiert aus $r_0 = \pi/q_{r_0}$ der Radius der Bausteine. Für monodisperse, kugelförmige Bausteine stimmt das so gewonnene r_0 mit dem wirklichen Radius überein [52]. Dahingegen stellt der Wert für den Streumassenradius $\xi = \pi/q_\xi$ nur eine Näherung dar, deren Genauigkeit in Kapitel 6 näher untersucht wird. Sind unterschiedlich große Bausteine vorhanden, ist der Verlauf der Streukurve zusätzlich von der Breite der Verteilung abhängig [52]. Simulationen von Hasmy [52] belegen, dass lediglich die Position des Kreuzungspunkts, jedoch nicht die Steigung der Streukurve beeinflusst wird. Somit ist eine Auswertung mit dem Produktansatz (3.30) auch dann möglich, falls die Partikeldurchmesser verschieden sind [63]. Der in Abbildung 4.5 eingezeichnete Guinier-Bereich gehört zur Streukurve des Clusters. Der entsprechende Bereich für die Bausteine ist durch den massenfraktalen Bereich des Agglomerats verdeckt.

Die Zielsetzung ist es, die theoretisch berechnete Intensität mit der experimentell gefundenen zu vergleichen und somit die in Abbildung 4.5 eingezeichneten Parameter zu extrahieren. Numerische Berechnungen von Fröhlich zeigen [39, 65], dass eine bessere Übereinstimmung bei den

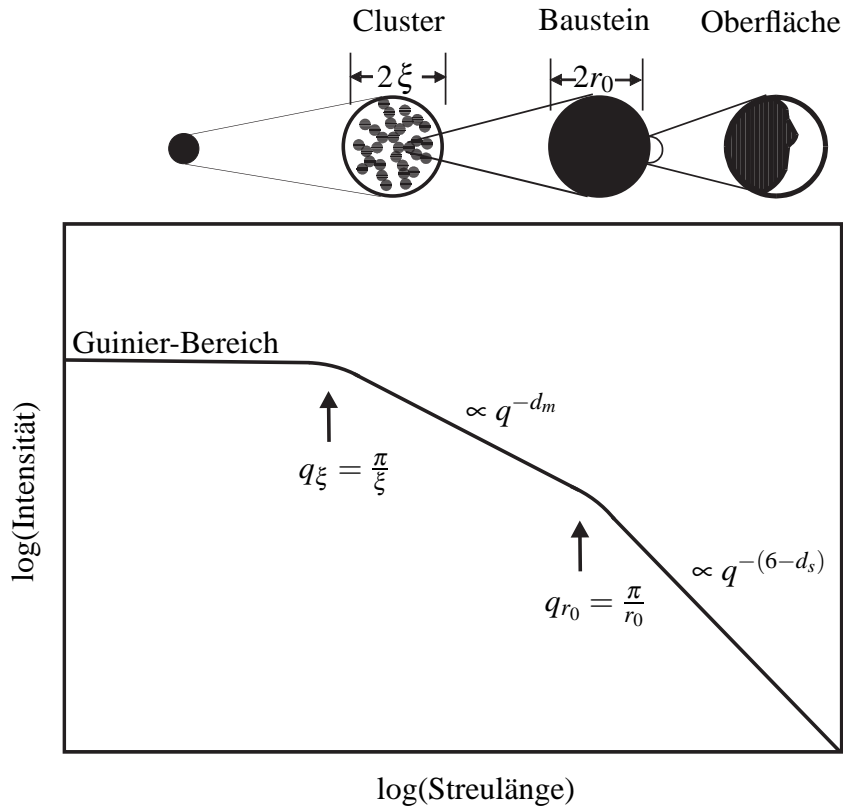


Abbildung 4.5: Prinzipielles Streudiagramm eines fraktalen Clusters (aus Ref. [39]).

Strukturgrößen erzielt werden kann, wenn der Parameter \tilde{P} mit dem Faktor 1,76 multipliziert und zur oberflächenfraktalen Dimension d_m die Korrektur 0,2 addiert wird.

Abschließend sei erwähnt, dass im Rahmen der Experimente mehrere Cluster vorliegen, die zudem nicht mehr als verdünnte Anordnung betrachtet werden können. In diesem Fall stellt der bisher betrachtete Cluster den Baustein eines neuen größeren Agglomerats dar. Die Streukurve weist dann für $q < \pi/\xi$ keinen Guinier-, sondern einen weiteren massenfraktalen Bereich auf. Die verschieden großen Cluster sind in der Streukurve nur dann als solche erkennbar, wenn die zugeordneten Steigungen bzw. die entsprechenden massenfraktalen Dimensionen unterschiedlich sind. Nur dann ist ein Übergang sichtbar und nur dann kann dem Cluster ein eigener Streumassenradius zugeordnet werden. Dementsprechend soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit die folgende Konvention gelten. Zwei Cluster werden vom Sprachgebrauch als unterschiedliche Strukturen aufgefasst, wenn sie sich durch zwei unterschiedliche Steigungen in der Streukurve als getrennte Objekte identifizieren lassen. Mit anderen Worten, lassen sich zwei Cluster nicht anhand der Streukurve unterscheiden werden sie als einziger großer Cluster betrachtet.

Kapitel 5

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Probenmaterialien und deren Auswahl beschrieben. Anschließend erfolgt eine Darstellung der Messapparaturen. Danach wird die durchgeführte Auswertung erläutert und die auftretenden Messfehler analysiert.

5.1 Probenmaterial

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist die Strukturanalyse der Kieselsäure nach dem Einmischen in Kautschuk. Vor allem soll die Form der Agglomerate dieses Füllstoffs sowohl in gedehnten als auch in unverstreckten Elastomeren systematisch untersucht werden. Von grundlegender Bedeutung für dieses Vorhaben ist die Kenntnis der Auswirkungen von experimentellen Einschränkungen auf die ermittelten Werte. Beispielsweise ist im Experiment lediglich ein begrenzter Streulängenbereich zugänglich. Dies kann nach Vollnhals [116] zu Fehlern bei der Auswertung und dementsprechend bei den ermittelten Strukturgrößen führen. Durch eine Änderung im Aufbau des Experiments konnte der Strukturbereich, verglichen mit dem von früheren Arbeiten [39, 116], erweitert werden. Deshalb soll zu Beginn der Untersuchungen herausgearbeitet werden, wie sich experimentelle Beschränkungen in der Strukturanalyse niederschlagen. Dies dient auch der Klärung, inwieweit die Ergebnisse aus früheren Arbeiten angezweifelt werden müssen. Demzufolge ist es zweckmäßig, Proben zu betrachten, deren Strukturparameter bereits in der Literatur veröffentlicht sind. Daher wird zunächst die Fällungskieselsäure Ultrasil VN 3 (kurz VN 3) in Styrol-Butadien-Gummi (SBR) näher untersucht. Die Zusammenstellung der Mischungen und die Strukturformeln der verwendeten Elastomere finden sich im weiteren Verlauf dieses Abschnitts. Nachdem die Auswirkungen von experimentellen Beschränkungen erkannt worden sind, soll u. a. geklärt werden, inwieweit sich der Füllstoffgehalt und ein vorhandenes Silan auf die Struktur der Kieselsäure in der Mischung auswirken. Die Auswahl der

Kieselsäure und die Zusammensetzung der Mischungen orientieren sich einerseits an der Fragestellung und andererseits an den Erfordernissen der verwendeten Experimente. Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten zunächst einzeln betrachtet. Anschließend erfolgt eine Auflistung der Zusammensetzung der Mischungen.

5.1.1 Kieselsäure

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Struktur der Fällungskieselsäuren Ultrasil 7000 oder kurz U 7000 und VN 3 untersucht werden. Die Proben wurden von der Degussa AG [29] zur Verfügung gestellt. Der vom Hersteller angegebene Durchmesser der Primärteilchen beträgt $a = 14 \text{ nm}$ [28]. Diese speziellen Silica besitzen demnach Strukturgrößen in einem Bereich, der mittels Kleinwinkelstreuung erfasst werden kann. Somit sind beide Materialien für die geplanten Untersuchungen geeignet. VN 3 soll als Vergleichsobjekt mit vorhandenen Ergebnissen aus der Literatur dienen. Für die systematischen Experimente wird U 7000 eingemischt in Elastomeren verwendet. Der Hintergrund für diese Auswahl sei kurz erläutert. Nach neueren Erkenntnissen ist die Dispersion von VN 3 in der Mischung sehr ungleichmäßig [14]. Das Ergebnis eines Streuexperiments stellt lediglich eine Mittelung über ein etwa 1 mm^3 großes Volumen dar. Eine mögliche Verfälschung der Befunde durch die ungleichmäßige Verteilung der Silica ist daher nicht auszuschließen. Dementsprechend sollte für die Streuexperimente ein Füllstoff verwendet werden, der eine möglichst homogene Dispersion aufweist. Eine deutlich gleichmäßigere Verteilung als bei VN 3 ist mit U 7000 zu erzielen [14]. Dies ist vor allem für die geplanten systematischen Auswertungen der Streuexperimente von Bedeutung.

5.1.2 Verwendete Silane

Ausgehend von der Anbindung an die Kieselsäureoberflächen und an den Kautschuk unterscheidet man zwischen mono- und bifunktionellen Organosilanen. Als Stellvertreter für die monofunktionellen Silane wurde n-Hexadecyltriethoxysilan (Si 216) und als Repräsentant für die bifunktionellen Organosilane wurde Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid (Si 69) ausgewählt. Die Strukturformeln und ihre Wirkungsweise sind in Kapitel 2.3.3 dokumentiert.

5.1.3 Elastomerproben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Polyisopren (NR, Naturgummi), Acrylnitril-Butadien-Gummi (NBR), Styrol-Butadien-Gummi (SBR) und Polydimethylsiloxan (PDMS)

als einbettendes Material verwendet. NBR und SBR sind statistische Copolymere, die beiden Grundbausteine sind also zufällig auf der Polymerkette verteilt [67]. NBR ist aufgebaut aus Acrylnitril und Butadien, SBR aus Styrol- und Butadien-Monomeren. Im Rahmen der Arbeit betrug der Anteil an Acrylnitril am NBR 34 Volumenprozent und der von Styrol am SBR 23 Volumenprozent. Abbildung 5.1 zeigt den chemischen Aufbau der Monomere der verwendeten Proben.

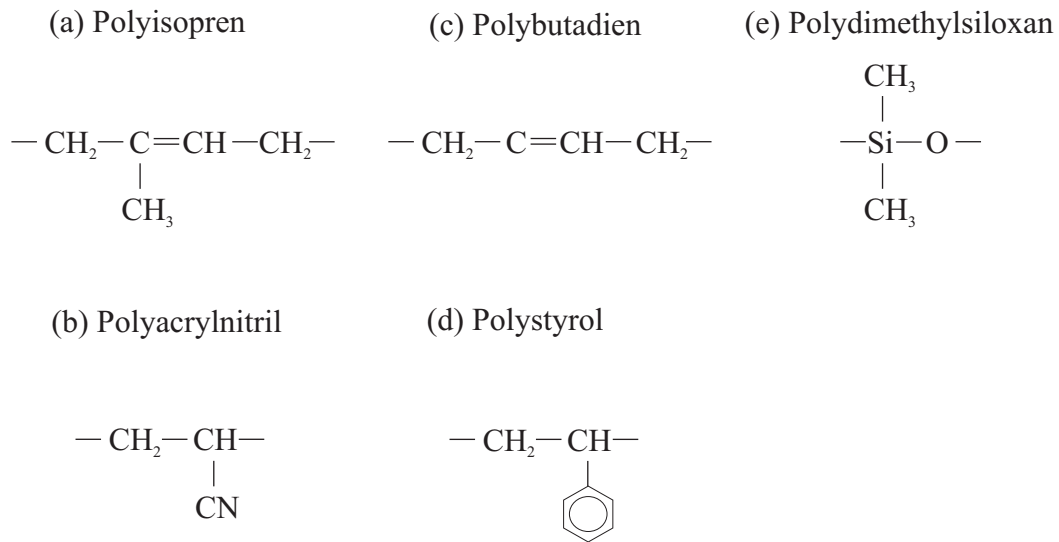


Abbildung 5.1: Strukturformeln der Monomere von (a) Polyisopren, (b) Polyacrylnitril, (c) Polybutadien, (d) Polystyrol und (e) Polydimethylsiloxan.

5.1.4 Zusammensetzung der Mischungen

Die Herstellung der Mischungen erfolgte am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie nach dem dortigen Standardverfahren [20]. Tabelle 5.1 listet die Bestandteile auf, welche in den Experimenten systematisch abgeändert wurden. Innerhalb einer Serie variiert jeweils der Füllstoffanteil von 5 phr bis 50 phr. Die Einheit phr (per hundred rubber) ist bei Kautschuken üblich. Die Angabe von 1 phr Füllstoffgehalt bedeutet, dass 1 Gewichtsteil des Stoffs auf 100 Gewichtsteile Kautschuk gegeben werden. Zweckmäßiger ist es, den Volumenanteil v des Füllstoffs am Gesamtvolumen anzugeben. Er lässt sich in guter Näherung aus den Anteilen (in phr) des Polymers f_{Polymer} und des Füllstoffs $f_{\text{Füllstoff}}$ berechnen [72]:

$$v = \frac{1}{1 + \frac{f_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{Polymer}}} \cdot \frac{\rho_{\text{Füllstoff}}}{f_{\text{Füllstoff}}}}. \quad (5.1)$$

| Kautschuk | Füllstoffgehalt [phr] | Volumenanteil [Prozent] | Organosilan |
|-----------|--------------------------|----------------------------|-------------|
| SBR | 5; 10; 20; 30; 40; 50; | 2; 4; 9; 12; 16; 19; | ohne Silan |
| NR | 5; 10; 20; 30; 40; 50; | 2; 5; 9; 13; 16; 20; | ohne Silan |
| NR | 5; 10; 20; 30; 40; 50; | 2; 5; 9; 13; 16; 20; | Si 69 |
| NR | 5; 10; 20; 30; 40; 50; | 2; 5; 9; 13; 16; 20; | Si 216 |
| NBR | 5; 10; 20; 30; 40; 50; | 2; 5; 9; 13; 17; 20; | ohne Silan |

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der wesentlichen Bestandteile der Mischungen.

Dabei sind ρ_{Polymer} und $\rho_{\text{Füllstoff}}$ die Dichten des Polymers und des Füllstoffs. Die Elastomere unterscheiden sich durch ihre Dichte. Sie beträgt für NR: $\rho_{\text{NR}} = 0,91 \text{ kg/m}^3$ [18]. Der verwendete NBR besitzt einen Acrylnitril-Gehalt von 34 Prozent und demzufolge eine Dichte $\rho_{\text{NBR}} = 0,97 \text{ kg/m}^3$ [7]. Der Anteil an gebundenem Styrol an SBR beträgt 23,5 Prozent und daraus folgend ist die Dichte: $\rho_{\text{SBR}} = 0,94 \text{ kg/m}^3$ [50]. Ein Fehler für die Dichte der Elastomere konnte nicht erhalten werden. Die Dichte von Silica ist abhängig vom Wassergehalt, beträgt jedoch für Fällungskieselsäuren $(2,0 \pm 0,1) \text{ kg/m}^3$ [34]. Die verwendeten Mischungen und deren Volumenanteile an Kieselsäure sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Probenserien unterscheiden sich zum einen durch das verwendete Silan und zum anderen durch eine Variation des Elastomers.

Für die Herstellung der Mischungen sind weitere Zusatzstoffe notwendig, deren Zugabe sich an den in der Industrie üblichen Rezepturen orientiert [40]. Der Vollständigkeit halber sind diese in Tabelle 5.2 aufgeführt. Der standardmäßig in den Mischungen vorhandene Vulkanisationsbeschleuniger Zinkoxid (ZnO) fehlt in der angegebenen Rezeptur. In Kapitel 6 wird aufgezeigt,

| Komponente | Füllstoffgehalt [phr] |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Kautschuk | 100 |
| Kieselsäure | 5; 10; 20; 30; 40; 50 |
| Stearinsäure Edenor ST4A | 2,0 |
| Schwefel | 1,5 |
| Vulcazit CZ (CBS) | 1,5 |
| Vulcazit D (DPG) | 0,13; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; |

Tabelle 5.2: Auflistung weiterer Bestandteile der Mischungen.

das ZnO die Ergebnisse der Röntgen- wie auch der Neutronenstreuxperimente verfälschen kann. Die untersuchten Proben enthalten daher, solange nichts anderes angegeben ist, kein ZnO.

Exemplarisch wird VN 3 in PDMS, von Bayer Silicones [84], untersucht. Die Strukturformel des Monomers findet sich in Abbildung 5.1. Dem Elastomer wurden 17 Volumenprozent VN 3 zugegeben (Aus einem VN 3-Gehalt von 40 phr und $\rho_{\text{PDMS}} = 1,0 \text{ kg/m}^3$).

5.2 Messapparaturen

In diesem Abschnitt werden die Instrumente für die Streuxperimente und die Verstreckapparatur beschrieben. Ferner erfolgt eine Abschätzung der auftretenden Fehler. Ergänzend sei erwähnt, dass alle Experimente bei Raumtemperatur $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden.

5.2.1 Streuxperimente

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen möglichen Zusammenhang zwischen der Morphologie der Silica und den Verstärkungseigenschaften zu finden. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2 soll daher die Struktur auf der Nanometerskala untersucht werden. Geeignet hierzu sind Kleinwinkelstreuxperimente. Im Speziellen die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung, Röntgenultrakleinwinkelstreuung und Neutronenkleinwinkelstreuung. Die Messaufbauten von Streuxperimenten sind immer ähnlich: Es werden eine Strahlungsquelle, ein Monochromator, ein Kollimator, die Probe und ein Detektor, der die Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor \mathbf{q} registriert, benötigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Proben mit der Methode der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht.

Die Röntgenstreuxperimente wurden an der Messstrecke BW 4 im **H**amburger **S**ynchrotronstrahlungs-**LAB**or (HASYLAB) des **D**eutschen **E**lektronen **S**ynchrotrons (DESY) durchgeführt [42, 44, 33]. Dort werden im Speicherring DORIS III Positronen auf 4,45 GeV beschleunigt und mittels der dabei entstehenden Synchrotronstrahlung Experimente durchgeführt. Der Strahl hatte auf der Probe einen Querschnitt von ca. $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ und eine Energie von 8979 eV, entsprechend einer Wellenlänge von $1,38 \text{ \AA}$. Die an der Probe gestreute Intensität wurde mit einem zweidimensionalen CCD-Detektor der Firma X-ray Research GmbH mit 2048×2048 Bildpunkten und einem Durchmesser von 320 mm registriert [125]. Bevor der CCD-Detektor zur Verfügung stand, wurde die Intensität mit einem Vieldraht-Proportionalzähler-Detektor mit 512×512 Bildpunkten auf einer Fläche von $185 \text{ mm} \times 185 \text{ mm}$ erfasst [41]. Die Detektoren werden durch einen Primärstrahlfänger vor der

hohen Intensität des ungebeugten Strahls geschützt. Um den Streulängenbereich zu vergrößern, der in der Anlage untersucht werden kann, wird der Abstand zwischen Probe und Detektor, die so genannte Kameralänge, verändert. Mit einem Abstand von 2 m (SAXS) wird ein Streulängenbereich von etwa $0,1 \text{ nm}^{-1}$ bis zu 2 nm^{-1} erreicht. Durch die Erhöhung des Abstands auf 12 m (USAXS) wird ein Streulängenbereich von $0,2 \text{ nm}^{-1}$ bis hinunter zu $0,01 \text{ nm}^{-1}$ erzielt. Da der im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals verwendete Primärstrahlfänger rechteckigen Querschnitt besitzt, kann bei isotropen Proben die kleinste Streulänge bis zu $0,006 \text{ nm}^{-1}$ erweitert werden¹. Die korrespondierende Längenskala ($2\pi/q$) umfasst etwa 1 nm bis 1000 nm.

Am Kernforschungszentrum Jülich wurden an der Anlage KWS 1 Proben mittels Neutronenstreuung untersucht. An dieser Apparatur stand ein zweidimensionaler Szintillator Detektor mit 128×128 Kanälen auf einer Fläche von $600 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ zur Verfügung [60]. Es wurden drei verschiedene Kameralängen verwendet (2 m, 8 m und 20 m) und damit ein Streulängenbereich von insgesamt $0,02 \text{ nm}^{-1}$ bis $1,5 \text{ nm}^{-1}$ abgedeckt. Analog zu oben wird der Detektor ebenfalls durch einen Primärstrahlfänger vor der hohen Intensität des ungebeugten Strahls geschützt.

5.2.2 Verstreckapparatur

Für die Dehnungsexperimente konnte eine von Bratrich entwickelte Apparatur verwendet werden [21]. Diese ist so konzipiert, dass der Verstreckvorgang symmetrisch erfolgt. Wird die Probenmitte auf das Streuzentrum justiert, durchstrahlt man beim Dehnen immer dieselbe Position. Dies ist von großer Bedeutung, da damit bei den einzelnen Experimenten ein sehr ähnliches Probenvolumen untersucht wird. Der Deformationsvorgang erfolgt über einen Messcomputer. Dieser ermöglicht ein Verstrecken, ohne den Experimentierort zu betreten, was aufgrund der Schutzmechanismen im HASYLAB nicht möglich ist. Zudem ist eine Vorgabe der Dehnlängen und der Dehngeschwindigkeiten möglich. Die verwendeten Probenhalter wurden von der Mechanik-Werkstatt der Physik der Universität Regensburg gebaut. Sie basieren auf den Probenhaltern von Bratrich [21] und sind so gestaltet, dass die Einspannkraft des Elastomers mit steigender Kraft, also mit steigendem Dehngrad, zunimmt. Sie ermöglichen damit hohe Dehngrade bei nur geringem Herausrutschen der Elastomere. Weitergehende technische Details der Verstreckapparatur und der Probenhalter finden sich bei Bratrich [21]. Der Dehngrad $\Lambda = l/l_0$, also der Quotient aus der Länge des Elastomers im ungedehnten Zustand l_0 und der Länge l des verstreckten Elastomers, konnte mit einem auf die Probe aufgezeichneten Maßstab bestimmt werden. Da man den Experimentierort während des Experiments nicht betreten kann, wurde

¹Dies ist möglich, wenn der ungebeugte Strahl auf eine Position außerhalb der Mitte des Primärstrahlfängers justiert wird.

diese Längenskala mittels einer Videokamera aufgezeichnet. Somit ist eine nachträgliche Kontrolle des eingestellten Dehngrads möglich.

5.2.3 Präparation der Proben für die Experimente

Als Probenhalter für Kieselsäurepulver finden ca. 1 mm dicke Plättchen aus Kunststoff Verwendung. Die Bohrung in der Mitte, mit einem Durchmesser von 10 mm, wird mit Kieselsäure gefüllt und auf beiden Seiten mit einem Klebeband verschlossen.

Die Elastomere werden auf eine Abmessung von $80 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ zugeschnitten. Nach dem Einspannen in den Probenhalter ergibt sich eine Länge von 60 mm im ungedehnten Zustand.

5.3 Auswertung

Die Auswertung der erhaltenen Daten lässt sich in zwei Phasen unterteilen. Im ersten Schritt werden aus den Rohdaten die Streudiagramme gewonnen. Danach können aus diesen Datensätzen die Strukturgrößen mit Hilfe einer Modellfunktion ermittelt werden. Dabei ist eine Kenntnis der experimentellen Fehler von großer Bedeutung für die spätere Bewertung der Ergebnisse.

5.3.1 Auswertung der Rohdaten

Die folgenden Ausführungen beschreiben die Auswertung der Rohdaten von Streuversuchen. Die von der Probe gestreute Intensität wird mit einem zweidimensionalen Detektor registriert. Neben der eigentlichen Strukturinformation über die Probe sind darin weitere, störende Anteile enthalten. Einerseits ergeben sich mögliche Einflüsse durch die Streuung an den Blenden. Andererseits befindet sich die Probe während des Experiments nicht im Vakuum. Ein weiterer Untergrund ergibt sich daher durch Streuung an eventuell in der Umgebungsluft vorhandenen Partikeln und durch die Beugung an den Fenstern, die das Vakuum der Anlage von der Luft am Experimentierort trennen. Zur Bestimmung des Untergrunds wird ein Streuexperiment ohne Probe im Strahlengang durchgeführt. Die nachträgliche Subtraktion dieser Leerstreuung ermöglicht die Beseitigung der störenden Anteile. Gesondert müssen lokale Inhomogenitäten in der Empfindlichkeit E der Detektoren berücksichtigt werden [33, 60, 95]. Diese lassen sich durch eine homogene und gleichmäßige Bestrahlung des Detektors ermitteln². Beispielsweise

²Beim CCD-Detektor der Firma X-ray Research GmbH ist die Kalibrierung bereits in der Hardware implementiert und somit die nachträgliche Korrektur nicht notwendig [125].

wird die lokale Empfindlichkeit beim verwendeten Gabriel-Detektor durch Bestrahlung mit der radioaktiven Quelle ^{55}Fe ausgemessen. Da sich diese Charakteristik im Laufe der Zeit ändern kann, wird sie in Abständen von mehreren Monaten neu bestimmt. Die tatsächliche am Probenobjekt gestreute Intensität I an einem beliebigen Ort (q_y, q_z) des Detektors ergibt sich aus der gestreuten Intensität mit Probe im Strahlengang I_{mess} und aus der ohne Probe im Strahlengang I_{leer} unter Beachtung der Empfindlichkeit E zu:

$$I = \frac{I_{\text{mess}}}{E} - T \cdot \frac{I_{\text{leer}}}{E}. \quad (5.2)$$

T ist das Verhältnis zwischen der Intensität des ungebeugten Strahls mit der Probe im Strahlengang $I_{\text{mess,bs}}$ und ohne Probe im Strahlengang $I_{\text{leer,bs}}$ bzw. $T = I_{\text{mess,bs}}/I_{\text{leer,bs}}$. Die Intensität des Primärstrahls kann an der BW 4 am Primärstrahlfänger (bs, beam stop) registriert werden. T berücksichtigt die unterschiedliche Absorption des Primärstrahls in der Probe und in der Luft.

Die zweidimensionalen Streudiagramme ermöglichen bereits erste Aussagen über die Struktur. Zum Beispiel können aus deren Symmetrie bereits Rückschlüsse auf mögliche Anisotropien in der Probe gezogen werden. Die Untersuchung hierarchischer Kugelanordnungen wie beispielsweise der Kieselsäure erfordert jedoch mehrere Kameralängen, um die relevanten Längenskalen zu erfassen. Jedes einzelne Experiment führt zu einem weiteren zweidimensionalen Streudiagramm. Zur Reduktion des Aufwands bei der Auswertung werden daher Schnitte, d. h. die Intensität in Abhängigkeit vom Abstand zum Streuzentrum, das durch die Position des Primärstrahls definiert ist, ausgewertet. Bei radialsymmetrischen Mustern hängt die Intensität nur vom radialen Abstand vom Streuzentrum ab, daher wird nur die radiale Intensität $I(q)$ benötigt. Dahingegen tritt bei nicht radialsymmetrischen Streubildern, im Folgenden als asymmetrische Streubilder bezeichnet, eine Winkelabhängigkeit auf. In diesem Fall werden horizontale Schnitte, d. h. die Intensität in Abhängigkeit vom Streuzentrum in horizontaler Richtung $I(q_y)$ und vertikale Schnitte, d. h. die Intensität in Abhängigkeit vom Streuzentrum in vertikaler Richtung $I(q_z)$ benötigt. Da der zweidimensionale Detektor die Flächenintensität $I(q_y, q_z)$ registriert, müssen die entsprechenden Schnitte erst ermittelt werden. Für die Berechnung der Streulängen q bzw. q_y und q_z ist die exakte Bestimmung der Position des Primärstrahls von großer Bedeutung, da durch diese der Nullpunkt der Streulänge, also $q = q_y = q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$, festgelegt wird. Zur Ermittlung des Streuzentrums stehen mehrere Optionen zur Verfügung [69, 51]. Am einfachsten ist es, die Symmetrie des Diagramms auszunutzen und durch Vergleich von unterschiedlichen Schnitten iterativ die Mitte zu bestimmen. Dieses Verfahren hat einen Fehler von maximal ± 1 Pixel. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses werden die Schnitte des zweidimensionalen Streubilds über einen Winkelbereich $\Delta\Phi$ aufsummiert. Im theoretischen Idealfall kann der maximale Winkelbereich von $\Delta\Phi = 360^\circ$ verwendet werden. Im Experiment wird jedoch $\Delta\Phi$ durch die kleinste Streulänge und somit durch den Primärstrahlfänger

vorgegeben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Primärstrahlfänger mit rechteckigem Querschnitt verwendet. Deswegen sind die minimal erreichbaren Streulängen q_y und q_z unterschiedlich. $\Delta\Phi$ muss dementsprechend so gewählt werden, dass die Breite des Winkelbereichs nicht die minimal erreichbare Streulänge beeinflusst. Darüber hinaus darf bei Schnitten von asymmetrischen Streudiagrammen die Breite $\Delta\Phi$ nicht die Streukurven beeinflussen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war die optimale Breite der Schnitte $\Delta\Phi = 20^\circ$. Es sei noch hinzugefügt, dass die maximal erreichbare Streulänge durch die endliche Detektorgröße selbst begrenzt ist. Würde sich der Primärstrahlfänger sehr weit außerhalb der Mitte des Detektors befinden, so müsste man prinzipiell auch hierauf achten.

5.3.2 Streukurven in doppeltlogarithmischer Auftragung

Ausgehend von der Theorie der Streuung an Fraktalen, vgl. Kapitel 4, werden für die Streukurve $I(q)$ Potenzfunktionen erwartet. Daher wird die mit obiger Auswertung bestimmte Streukurve am besten doppeltlogarithmisch gegen die Streulänge aufgetragen. Im Folgenden wird anhand von Röntgenstreudaten die prinzipielle Vorgehensweise erläutert. Technisch bedingt sind die Intensitäten bei den USAXS- und SAXS-Experimenten üblicherweise unterschiedlich, daher müssen die einzelnen Streukurven entlang der Intensitätsachse verschoben und so zur Deckung gebracht werden. Dies ist möglich, da für die vorliegende Arbeit der Absolutwert der Streuintensität nicht von Bedeutung ist. Als Beispiel ist in Abbildung 5.2 die zusammengesetzte Streukurve einer Kieselsäure in Mischung gezeigt. Die Daten stammen aus einem USAXS- und einem SAXS-Experiment an der BW 4. Zur Modellierung wird die Intensität in ein Produkt aus Bausteinfaktor B und Strukturfaktoren S gemäß den Ausführungen in Kapitel 4 zerlegt. Für B wird der Ansatz von Beaucage [8] in der Interpretation nach Fröhlich [39] verwendet. Ist die untersuchte Struktur isotrop, so kann für S der Ausdruck von Teixeira [109] angesetzt werden. Das somit für die Intensität vorhandene Modell wurde mit statistischer Wichtung an die radialen Schnitte angepasst. Dadurch ergeben sich verschiedene Parameter, welche die untersuchte Struktur näher charakterisieren:

- der Durchmesser der Primärteilchen a
- die oberflächenfraktale Dimension d_s
- der Streumassenradius des Clusters ξ (auch als Clusterradius bezeichnet)
- die massenfraktale Dimension d_m

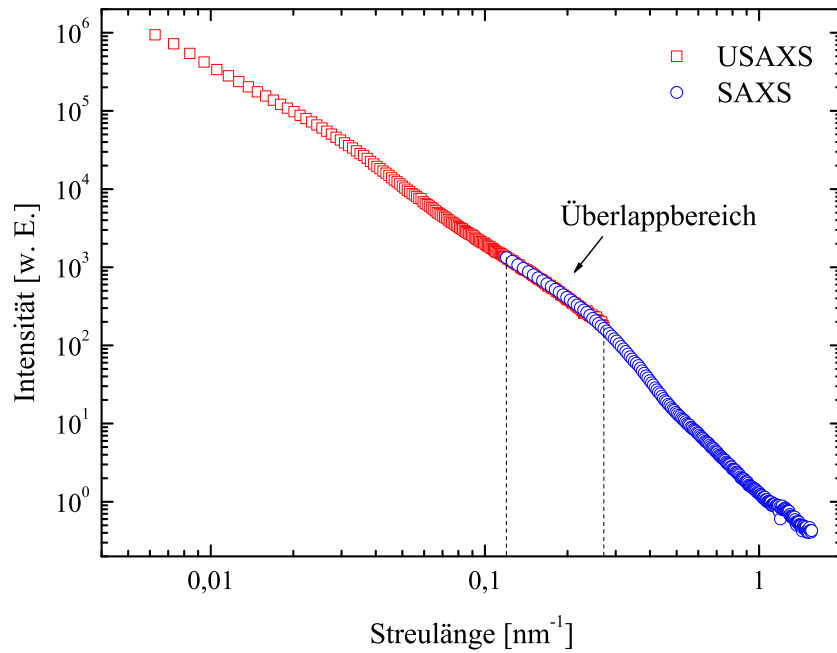


Abbildung 5.2: Doppeltlogarithmische Auftragung von Röntgenkleinwinkelstreu曲ven einer Kieselsäure in Kautschuk.

5.3.3 Fehler

Fehler beim Streuexperiment

Als Messgrößen resultieren die Intensität und die Streulänge aus dem Experiment. Beide Größen sind mit einem Fehler behaftet. Eine Abschätzung wird beispielsweise bei Lode [69] durchgeführt. Dabei ergibt sich, dass der Fehler in der Streulänge innerhalb einer Messreihe vernachlässigbar klein ist. Der Fehler in den Intensitätswerten resultiert einerseits aus der Zählstatistik, d. h. aus der Anzahl der auf einem einzelnen Bildpunkt des Detektors auftreffenden Teilchen N . Der zugehörige Fehler ist \sqrt{N} . Andererseits führt die Untergrundkorrektur zu einem Fehler, wobei sowohl I_{leer} als auch der Vorfaktor T fehlerbehaftet sind. Nach Lode [69] kann der entsprechende Fehler beim Vorfaktor etwa fünf Prozent betragen. Für den Fehler der Intensität δI bedeutet dies:

$$\begin{aligned}
 (\delta I)^2 &= \left(\frac{\partial I}{\partial I_{\text{mess}}} \right)^2 \cdot (\delta I_{\text{mess}})^2 + \left(\frac{\partial I}{\partial I_{\text{leer}}} \right)^2 \cdot (\delta I_{\text{leer}})^2 + \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)^2 \cdot (\delta T)^2 \\
 &= (N + N_{\text{leer}} \cdot T^2) / E^2 + N_{\text{leer}}^2 / E^2 \cdot (\delta T)^2.
 \end{aligned}$$

N bzw. N_{leer} ist die Anzahl der registrierten Teilchen an einer festen Position auf dem Detektor bei einem Streuexperiment mit bzw. ohne Probe im Strahlengang. Da die Absorption der Luft stets kleiner als die der Probe war, gilt: $T < 1$. Mit $N_{\text{leer}} \ll N$ und $\delta T \approx 0,05 \cdot T$ [69] folgt für

den Fehler der Intensität:

$$\delta I \propto \sqrt{N},$$

solange nicht der Bereich sehr nahe am Primärstrahlfänger betrachtet wird. Der Gesamtfehler ist also im Wesentlichen durch die Anzahl der registrierten Teilchen, also durch die Dauer der Experimente gegeben. Es sei hinzugefügt, dass man prinzipiell auch den Fehler aufgrund der Charakteristik des Detektors berücksichtigen müsste. Die Zeitdauer, um diese zu bestimmen, ist jedoch viel länger als diejenige der Experimente [91, 43]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der zugehörige Fehler im Normalfall vernachlässigbar klein ist. Diese Aussage lässt sich durch experimentelle Untersuchungen weiter analysieren. Zu diesem Zweck vergleicht Vollnhals die Messergebnisse an einer Referenzprobe aus Experimenten mit den Instrumenten KWS 1 und BW 4 [116]. Zusätzlich stellt sie Resultate von der BW 4, die in einem zeitlichen Abstand von etwa neun Monaten aufgenommen wurden, gegenüber. Sie findet keinerlei Abweichungen der Streukurven untereinander.

Aus der Abschätzung und den Experimenten folgt, dass in der doppeltlogarithmischen Darstellung die Fehler kleiner sind als die Symbole, die zur Darstellung der Messwerte verwendet werden. In diesem Zusammenhang muss jedoch noch einmal darauf hingewiesen werden, dass in der vorliegenden Arbeit keine Absolutintensitäten betrachtet werden. Die Streukurven sind dementsprechend auf einem beliebigen Wert normiert. Deswegen ist der statistische Fehler nicht mehr zwingend aus den Intensitätswerten ablesbar. An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch bei der Anpassung der experimentellen Daten mit Hilfe von Modellfunktionen verschiedene Fehler auftreten können. Auf diese wird im nächsten Kapitel gesondert eingegangen.

Fehler beim Verstreckvorgang

Beim Verstreckvorgang wird die Probenlänge bestimmt und daraus der Dehngrad Λ berechnet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Dehngrad aus der Skala, die auf der Probe aufgezeichnet ist, erhalten. Durch den Dehnungsvorgang werden die Ränder der Skala unscharf. Der Fehler durch Ausmessen beträgt daher etwa 5 Prozent.

Kapitel 6

Analyse der Genauigkeit

Das Hauptinteresse der vorliegenden Arbeit gilt der Analyse der Struktur der Kieselsäure nach dem Einmischen in Kautschuk. Die Streuexperimente werden also an Proben durchgeführt, die neben der Silica noch weitere Komponenten enthalten. Soll ein Vergleich der Ergebnisse mit einem Strukturmodell erfolgen, muss daher vorher geprüft werden, dass signifikante Beiträge zum Streudiagramm nur vom interessierenden Füllstoff resultieren. Nachdem dies sichergestellt wurde, soll eine Beurteilung der Genauigkeit der Auswertung erfolgen. Dazu wird an einem konkreten Beispiel aufgezeigt, warum die Analyse von Streukurven mit Hilfe der Modellfunktionen aus Kapitel 4 von Vorteil ist. Zusätzlich wird die Bedeutung des experimentellen Fensters auf die Resultate der Streuexperimente untersucht. Als begriffliches Grundgerüst dienen die Bezeichnungen aus Kapitel 4.

6.1 Probenmaterial

Bei Streuversuchen an Proben mit mehreren verschiedenen Komponenten ist die gestreute Intensität in einfachster Näherung die Summe der einzelnen Intensitäten. Dementsprechend sind im Streudiagramm die verschiedenen Beiträge der unterschiedlichen Objekte enthalten. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse des Aufbaus der Kieselsäure. Eine Auswertung der Experimente bezüglich dieses Füllstoffs ist nur dann möglich, falls die anderen Beiträge entweder abgetrennt oder vernachlässigt werden können. Dies ist möglich, falls einerseits deren Streubeitrag gering oder andererseits deren Strukturgröße entsprechend klein ist, so dass die Streukurve nicht signifikant beeinflusst wird. Eine typische Mischung besteht neben dem Füllstoff und dem Elastomer aus weiteren Komponenten wie z. B. Zinkoxid ZnO . Der hierarchische Aufbau der Silica umfasst Längenskalen von Ångström bis zu Millimetern. Die Zinkoxidteilchen sind

nach Menauer [75] stäbchenförmig und bis zu 600 nm lang. Alle anderen Objekte, das Monomer des Kautschuks eingeschlossen, besitzen Durchmesser im Bereich weniger Ångström. Kleinwinkelstreuexperimente untersuchen Strukturen im Längenskalenbereich größer als 1 nm. Dementsprechend ist im Streudiagramm der Kleinwinkelstreuung ausschließlich ein signifikanter Beitrag durch Streuung an ZnO und SiO₂ zu erwarten. Die Problematik sei an einem konkreten Beispiel veranschaulicht. Herausgegriffen sei eine Probe mit einem Volumenanteil der Kieselsäure von 4 Prozent. Üblicherweise enthalten die Mischungen 0,5 Prozent ZnO¹. Der Volumenanteil von Silica und von Zinkoxid ist daher von gleicher Größenordnung. Die Anzahl der Atomelektronen bzw. gleichbedeutend der Wirkungsquerschnitt der Objekte in Röntgenstreuversuchen ist bei ZnO ($N_{\text{ZnO}} = 38$) und bei SiO₂ ($N_{\text{SiO}_2} = 30$) ebenfalls ähnlich. Daher sollte die Streuung von beiden Objekten die Röntgenstreu- und Neutronenstreu- kurven signifikant beeinflussen. Für den experimentellen Nachweis dieser Folgerung kann ausgenutzt werden, dass der Wirkungsquerschnitt in der Neutronenstreuung nicht systematisch mit der Ordnungszahl Z der Atome variiert. Demnach ist der jeweilige Streubeitrag der beiden Komponenten zu den Streudiagrammen aus den Röntgen- und Neutronenstreuexperimenten unterschiedlich. Abbildung 6.1 zeigt das Ergebnis eines Röntgenstreuexperimentes im Vergleich zum Resultat eines Neutronenstreuexperimentes an einer Elastomerprobe, die neben Kieselsäure auch ZnO enthält. Dargestellt ist die Intensität als Funktion der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die Neutronenstreu- kurve wurde zusätzlich bezüglich der inkohärenten Streuung korrigiert [90]. Beide Streukurven sind wegen der besseren Vergleichbarkeit jeweils mit einem konstanten Faktor multipliziert. Erkennbar ist, dass die Streudiagramme für $q < 0,05 \text{ nm}^{-1}$ verschieden sind. Insbesondere ist die Steigung bei kleinen Streulängen deutlich unterschiedlich. Im Vorgriff auf Kapitel 8 und auf Anhang C sei angemerkt, dass bedingt durch den geringen Volumenanteil der Kieselsäure bei den verwendeten Proben eine Beeinflussung der Steigung im massenfraktalen Bereich infolge einer Vorzugsrichtung der Silica ausgeschlossen werden kann. Im nächsten Beispiel soll wieder Silica in SBR untersucht werden. Abbildung 6.2 zeigt erneut einen Vergleich vom Neutronen- mit dem Röntgenstreudiagramm. Dargestellt ist die Intensität als Funktion der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die Mischung enthält neben Kieselsäure die gleichen Zusatzstoffe wie im letzten Beispiel, jedoch wurde auf die Zugabe von ZnO verzichtet. Erkennbar ist, dass die Intensitätswerte im gesamten Streulängenbereich sehr gut übereinstimmen.

Die gezeigten Beispiele lassen sich folgendermaßen deuten. Einerseits unterscheiden sich die Streukurven in Abbildung 6.1 aus der Röntgen- und Neutronenstreuung an der Mischung voneinander. Andererseits ist bekannt, dass ein Vergleich der Diagramme von beiden Streuexperimenten an reiner Kieselsäure keine Unterschiede aufzeigt [63]. Bereits mit diesem ersten Ergebnis ist der Schluss möglich, dass zur Streukurve der Mischung in Abbildung 6.1 neben der

¹Berechnet aus dem Zinkoxid-Gehalt von 3 phr und aus der Dichte $\rho_{\text{ZnO}} = 5,6 \text{ kg/m}^3$ [3].

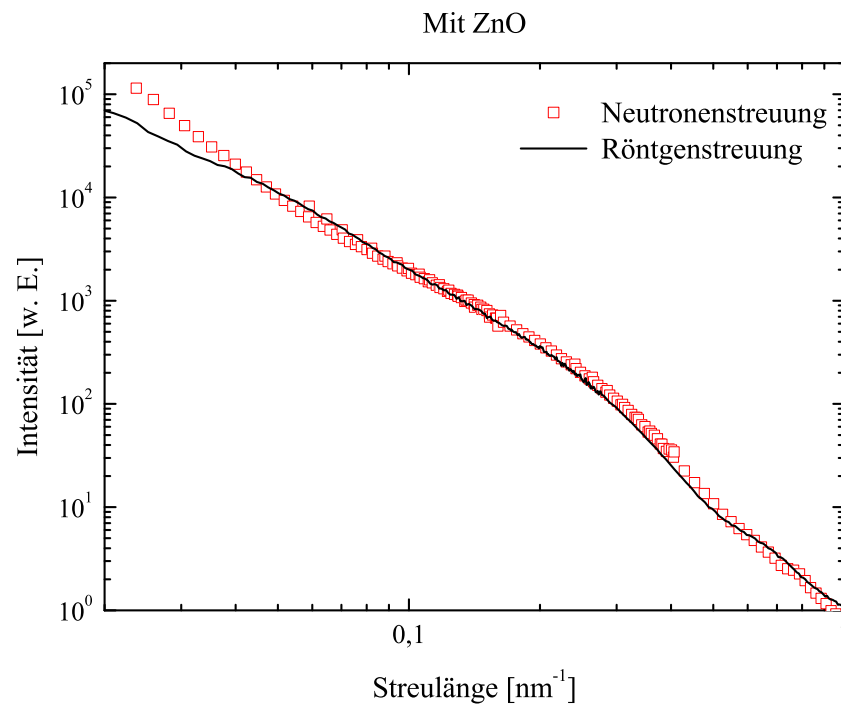


Abbildung 6.1: Vergleich der Röntgenstreucurve mit der Neutronenstreucurve [89] von Kieselsäure (4 Volumenprozent) in SBR. Die Mischung enthält ZnO.

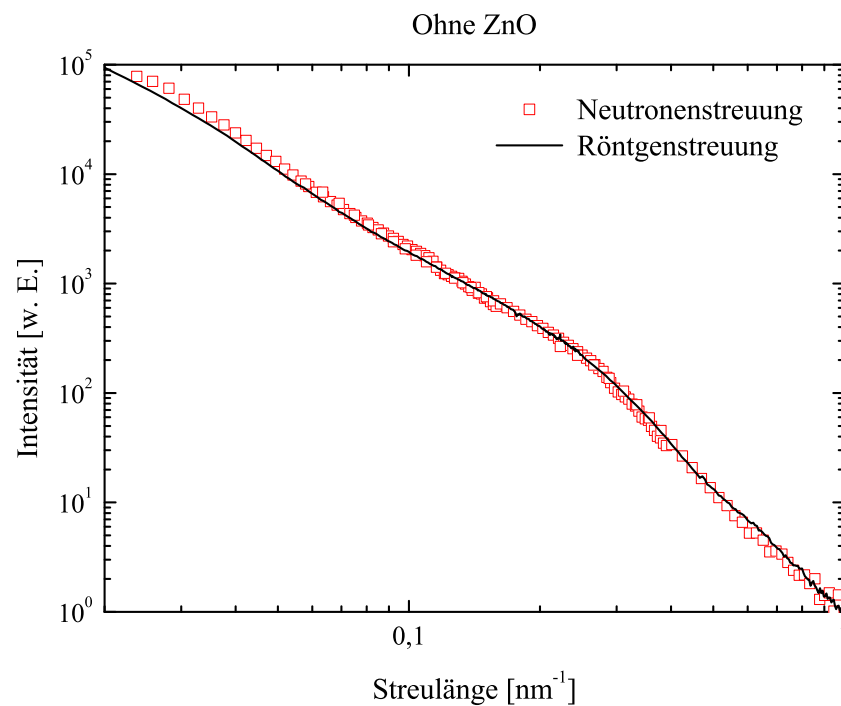


Abbildung 6.2: Vergleich der Röntgenstreucurve mit der Neutronenstreucurve [89] von Kieselsäure (4 Volumenprozent) in SBR. Die Mischung enthält **kein** ZnO.

Kieselsäure mindestens ein weiteres Objekt beiträgt. Die theoretischen Betrachtungen zeigen deutlich, dass als einzige weitere Komponente in der Mischung lediglich Zinkoxid in Betracht kommt. Dieses Ergebnis wird gestützt durch die Tatsache, dass bei der Probe ohne ZnO die Streukurven übereinstimmen. Zusätzlich wurde belegt, dass ein Vorhandensein von ZnO in der Mischung sowohl die Resultate der Röntgen- als auch der Neutronenstreuexperimente verfälschen kann. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass der Einfluss von ZnO auf die Streukurve mit steigendem Volumenanteil der Kieselsäure abnimmt [116]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gilt das Hauptinteresse der Struktur der Kieselsäure in Mischung. Demnach wurde bei den im Folgenden untersuchten Proben auf die Zugabe von ZnO verzichtet.

6.2 Fehler bei der Analyse von Streudiagrammen

Äußerst wichtig für die Strukturanalyse ist die quantitative Auswertung der Streukurven. Hierzu werden die experimentellen Daten mit der in Kapitel 4 vorgestellten Modellfunktion

$$I(q, \xi, d_m, a, d_s) = \tilde{A} \cdot S(q, \xi, d_m, a) \cdot B(q, a, d_s, \tilde{P}). \quad (6.1)$$

verglichen. Wobei S den Strukturfaktor nach Teixeira [108] und B den Bausteinfaktor nach Beaucage [12] bezeichnet. Für jede einzelne Streukurve ist \tilde{A} ein beliebiger, jedoch konstanter Vorfaktor. $\tilde{P} = P/G$ ist der Quotient aus der verallgemeinerten Porod- P und der Guinier-Konstanten G . Mit der Modellfunktion (6.1) können die verschiedenen Strukturgrößen – Durchmesser der Primärteilchen a , oberflächenfraktale Dimension d_s , Streumassenradius der Agglomerate ξ und deren massenfraktale Dimension d_m – ermittelt werden.

Gleichung (6.1) liegen bestimmte Annahmen für die Herleitung zugrunde. Es ist a priori unklar, inwieweit diese Voraussetzungen im Experiment erfüllt sind. Daher kann zusätzlich ein Modellfehler auftreten, aus dem inkorrekte Ergebnisse für die Strukturparameter resultieren. Die Übereinstimmung der mit Gleichung (6.1) bestimmten Strukturgrößen mit den tatsächlichen muss dementsprechend erst geprüft werden. Während der Nachweis für den Durchmesser a und die oberflächen- und massenfraktale Dimension mit Hilfe von Simulationen und Berechnungen bereits erfolgte [52, 59, 63], fehlt bislang eine entsprechende Aussage für den Streumassenradius des Agglomerats. Wie in Kapitel 3 erläutert wurde, ist dieser Parameter im Wesentlichen durch den Kreuzungspunkt zwischen massenfraktalem- und Guinier-Bereich festgelegt. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Strukturgrößen findet sich dieser Abknickpunkt am Rande bzw. auch außerhalb des Messbereichs. Daraus resultiert möglicherweise ebenfalls ein Fehler, der bislang unbeachtet blieb. Aus diesem Grunde soll im Folgenden

zunächst anhand eines einfachen Beispiels der Modellfehler bei der Bestimmung des Streumassendurchmessers des Agglomerats bestimmt werden. Danach werden die Einflüsse eines begrenzten Streulängenbereichs näher analysiert.

6.2.1 Streumassenradius der Agglomerate

Das einfachste Beispiel eines fraktalen Streuobjekts, auf das die Modellfunktion (6.1) angewendet werden kann, stellt eine lineare Anordnung von Kugeln, bei der sich die jeweils benachbarten Bausteine berühren, dar. Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 3 kann für diese Anordnung der Strukturfaktor mit Gleichung (3.43) berechnet werden. Als Bausteinfaktor wird der Ausdruck von Beaucage (Gleichung (4.17)) verwendet. Dabei sind für das folgende Beispiel der Durchmesser der Primärteilchen $a = 15$ nm und deren oberflächenfraktale Dimension $d_s = 2,0$ fest vorgegeben. Variiert wird die Anzahl der Bausteine N und dementsprechend die Kettenlänge $L = Na$. Das Streudiagramm ergibt sich dann aus dem Produkt von Baustein- und Strukturfaktor. Abbildung 6.3 zeigt die auf diese Weise ermittelten Streukurven, also die Intensi-

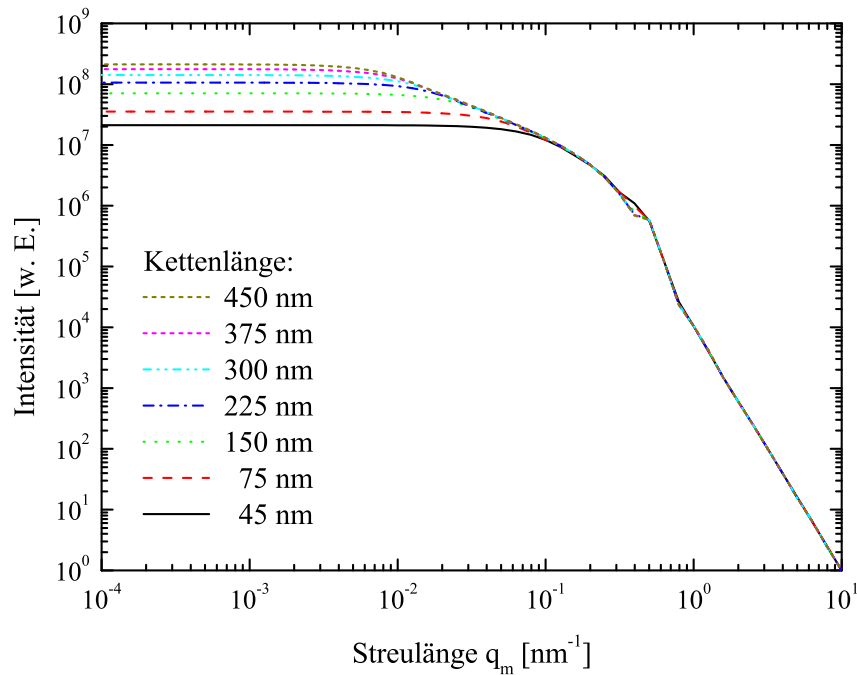


Abbildung 6.3: Berechnete Streukurven einer linearen Anordnung von Kugeln mit Durchmesser $a = 15$ nm, oberflächenfraktaler Dimension $d_s = 2,0$ und variabler Kettenlänge.

tät als Funktion der Streulänge, in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die Intensitätswerte sind wegen einer besseren Vergleichbarkeit mit einem konstanten Faktor multipliziert. Durch diese

Skalierung wird hervorgehoben, dass die Streukurven für $q > 0,1 \text{ nm}^{-1}$ identisch sind. Jede Streukurve lässt sich in drei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilen, die jeweils durch einen Kreuzungspunkt getrennt sind. Die Steigung des oberflächenfraktalen- ($q > 0,4 \text{ nm}^{-1}$) und des massenfraktalen Bereichs ($0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$) ist für alle Kurven die Gleiche. Ebenso ist die Position des Kreuzungspunkts zwischen diesen beiden Gebieten für alle Streukurven identisch. Unterschiedlich ist die Position des Abknickpunkts vom massenfraktalen- in den Guinier-Bereich. Diese variiert von $q_\xi = 0,06 \text{ nm}^{-1}$ bei einer Kettenlänge $L = 45 \text{ nm}$ bis zu $q_\xi = 0,006 \text{ nm}^{-1}$ bei $L = 450 \text{ nm}$. Die Steigung der Streukurven im Guinier-Bereich ($q < q_\xi$) ist für alle Streukurven identisch.

Diese Ergebnisse lassen sich einfach interpretieren. Entsprechend der Theorie spiegelt die Steigung der Streukurve in doppeltlogarithmischer Auftragung die fraktalen Dimensionen wider. Gemäß den obigen Annahmen wurde diese für den oberflächenfraktalen Bereich für alle Kettenlängen konstant belassen. Wie in Kapitel 4 begründet, ist die massenfraktale Dimension und daher auch die Steigung von linearen Objekten gleich eins, unabhängig von der Länge. Die Intensitätswerte bei kleinen Streulängen können für beliebig geformte Objekte durch den Ausdruck von Guinier (Gleichung (3.18)) angenähert werden. Daher ist die Steigung bei kleinen Streulängen für alle Kurven identisch. Gemäß der Relation

$$x = 2\pi/q_x \quad (6.2)$$

spiegeln die Kreuzungspunkte q_x die „Durchmesser“ $x = a$ oder $x = 2\xi$ der betrachteten Objekte wider. Der Radius der Primärteilchen wurde ebenfalls für alle Berechnungen konstant belassen. Nach Gleichung (6.2) finden sich die zugehörigen Abknickpunkte entsprechend der Vorgabe $a = 15 \text{ nm} = \text{const.}$, daher bei der gleichen Streulänge $q_a \approx 0,4 \text{ nm}^{-1}$. Die Kettenlänge wurde variiert, folglich ändert sich die Position des Kreuzungspunkts q_ξ zwischen Guinier- und massenfraktalem Bereich. Die Beziehung zwischen q_ξ und dem „Durchmesser“ der Agglomerate soll im Folgenden näher analysiert werden.

Die eigentliche Messgröße bei einem Streuexperiment ist nicht der Radius, sondern der Streumassenradius bzw. der Gyrationradius, der sich für den Spezialfall der linearen Anordnung von Kugeln mit Hilfe von Gleichung (3.34) nach kurzer Rechnung ergibt:

$$R_g^2 = \frac{a^2}{12}(N^2 - 1). \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.4 ist $2R_g$ als Funktion der Kettenlänge dargestellt (Linie). Zusätzlich sind die Werte eingetragen, die man aus Gleichung (6.2) (kreisförmige Symbole) und die man aus einer Anpassung mit der Modellfunktion (6.1) erhält (quadratische Symbole) [116]. Abgesehen vom Streumassenradius und vom Vorfaktor \tilde{A} waren dabei alle anderen Parameter fest vorgegeben.

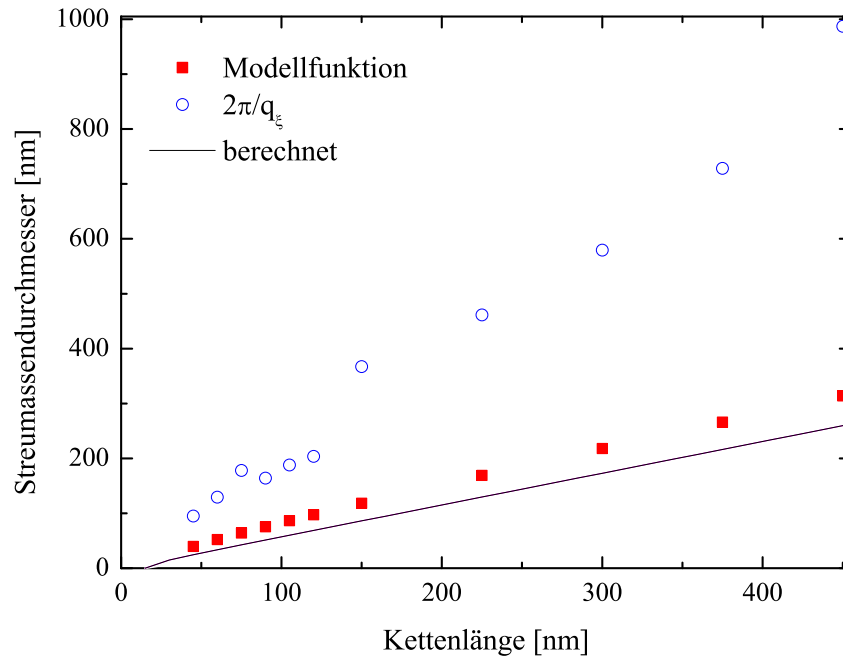


Abbildung 6.4: Streumassendurchmesser als Funktion der Kettenlänge. Verglichen werden die Werte aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.3 mit der Modellfunktion (6.1) [116] mit denen aus $2\pi/q_\xi$ und mit denen aus Gleichung (6.3).

Es sei erwähnt, dass um den Kreuzungspunkt aus q_ξ zu erhalten, jeweils eine Gerade durch den Guinier- und den massenfraktalen Bereich gelegt wurde. Deren Schnittpunkt gibt q_ξ . Gemäß Gleichung (6.3) ist der Gyrationradius proportional zu $a \cdot N$, dementsprechend proportional zur Kettenlänge $L = Na$. Er wird daher mit länger werdender Kette größer. Diese Zunahme findet sich auch bei den Werten, die mit Hilfe der Gleichung (6.2) aus dem Kreuzungspunkt und mit der Modellfunktion (6.1) bestimmt wurden. Bei näherer Betrachtung der Werte aus q_ξ fällt auf, dass – verglichen mit den wahren Werten – einerseits die Absolutwerte viel größer sind und andererseits die Steigung stärker ist. Dahingegen sind die Werte, die mit Hilfe der Modellfunktion (6.1) bestimmt wurden, deutlich genauer. Sie unterscheiden sich maximal um einen Faktor von 1,5 von den berechneten Werten. Somit wurde eindrucksvoll belegt, weshalb die Auswertung der Streudiagramme von hierarchischen Kieselsäurestrukturen mittels der Modellfunktion (6.1) erfolgen sollte.

6.2.2 Fehler durch eingeschränkten Streulängenbereich

Bedingt durch den Primärstrahlfänger bzw. den endlichen Durchmesser des Röntgenstrahls ist die minimal erreichbare Streulänge q_m , und somit das experimentelle Fenster, durch den Versuchsaufbau beschränkt. Im Folgenden soll daher von einem eingeschränkten Bereich gesprochen werden, falls der Übergang bzw. der Kreuzungspunkt vom massenfraktalen- in den Guinier- bzw. einen weiteren massenfraktalen Bereich nicht mehr im Streudiagramm erkennbar ist². Obwohl der Bereich bei früheren Arbeiten eingeschränkt war, wurden die Streukurven mittels der Modellfunktion (6.1) ausgewertet und die Strukturparameter bestimmt [39, 63, 116, 26, 113]. Es ist daher fraglich, ob die in der Literatur aufgeführten Werte, insbesondere der Streumassendurchmesser, mit einem Fehler behaftet sind, der durch das eingeschränkte Fenster hervorgerufen wird. Der Fehler, der hieraus für die Strukturgrößen resultiert, soll zunächst anhand des einfachen Beispiels, der linearen Anordnung von Kugeln aus Abschnitt 6.2.1 näher untersucht werden. Durch den Einbau eines kleineren Primärstrahlfängers waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit kleinere Streulängen zugänglich. Damit ist der Kreuzungspunkt vollständig im experimentellen Fenster. Zur Beurteilung der Genauigkeit der Auswertung in früheren Arbeiten wird daher im Anschluss VN 3 in Styrol-Butadien-Gummi (SBR) untersucht. Diese Mischung wurde bereits von Knerr [63] in einem beschränkten Bereich analysiert. Um Ungenauigkeiten durch Schwankungen in den Bestandteilen der Mischungen auszuschließen, sollen jedoch im Folgenden die Streukurven aus dem gleichen Streuexperiment zur Analyse verwendet werden. Die Beschränkung des Streulängenbereichs erfolgt dementsprechend künstlich durch Entfernen von Intensitätswerten bei kleinen Streulängen.

Vorbetrachtungen: lineare Anordnung von Kugeln

Als einfaches Beispiel sollen zunächst wieder die Streukurven der linearen Anordnung von Kugeln betrachtet werden. Die Anpassung der einzelnen Streukurven aus Abbildung 6.3 erfolgt dabei unter Variation von q_m [116]. Bei diesem Vorgang sind, abgesehen vom Streumassenradius und vom Vorfaktor \tilde{A} , wieder alle Parameter fest vorgegeben. Als Ergebnis zeigt die Abbildung 6.5 den Streumassendurchmesser dividiert durch den berechneten Wert aus Gleichung (6.3) als Funktion der minimalen Streulänge q_m . Die gestrichelte Linie stellt den berechneten Wert für den (normierten) Gyrationradius dar. Eingetragen sind jeweils die Werte für verschiedene Kettenlängen. Der Kreuzungspunkt q_ξ der in Abbildung 6.3 gezeigten Streukurven vom massenfraktalen- in den Guinier-Bereich befindet sich, je nach Länge der Kette, etwa bei Streulängen $0,006 \text{ nm}^{-1} < q < 0,06 \text{ nm}^{-1}$. Die Abbildung 6.5 zeigt deutlich, dass, solange sich der

²Die im Experiment erreichbare maximale Streulänge ist größer als benötigt. Es ist dementsprechend kein Einfluss auf die Strukturparameter vorhanden und wird daher nicht weiter betrachtet [116].

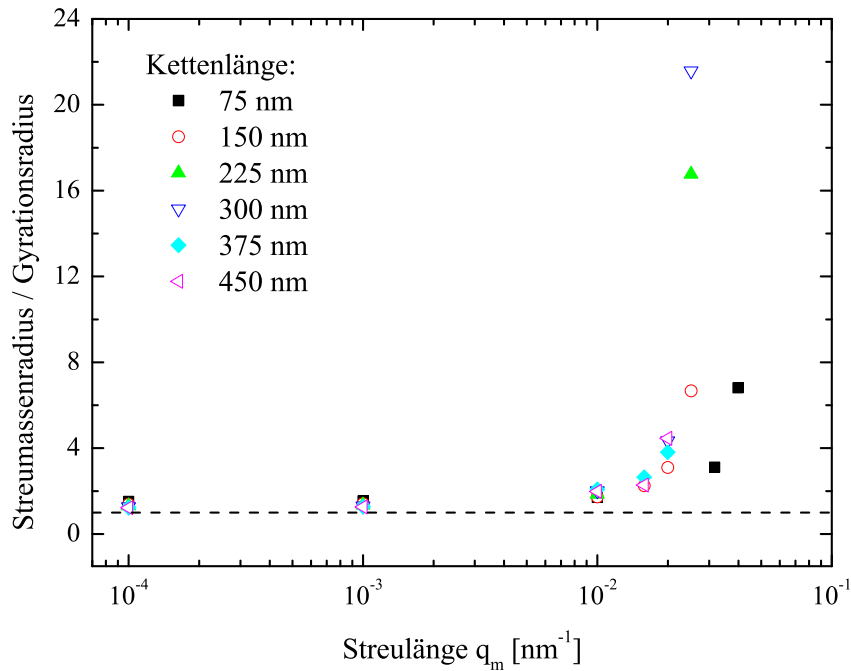


Abbildung 6.5: Streumassenradius dividiert durch den mit Gleichung (6.3) berechneten Wert als Funktion der minimalen Streulänge q_m .

Kreuzungspunkt vollständig im experimentellen Fenster befindet, der Fehler klein bleibt. Ist der Kreuzungspunkt am Rand bzw. außerhalb des experimentellen Fensters, so wird der Fehler sehr groß.

Experimentelle Diagramme

Die mit Hilfe der linearen Anordnung von Kugeln gewonnenen Erkenntnisse sollen im Folgenden auf die Auswertung experimenteller Streukurven angewendet werden. Dabei wird zunächst ein eingeschränkter Bereich betrachtet. Im Anschluss daran werden Diagramme ausgewertet, bei denen der Kreuzungspunkt vollständig im experimentell zugänglichen Fenster ist.

(a) Eingeschränkter Bereich

In Abbildung 6.6 ist die Intensität in Abhängigkeit der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt. Eingezeichnet sind Streukurven für verschiedene Volumenanteile der Kieselsäure VN 3 in SBR. Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit der Modellfunktion (6.1) dar. Der gezeigte Streulängenbereich entspricht etwa dem, der in früheren Arbeiten zur Verfügung stand [39, 116]. Es fällt auf, dass die Intensitätswerte, abgesehen von kleinen Unterschieden bei $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$, gleich sind. Die Streukurven lassen sich jeweils in zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilen. Analog zu den Ausführungen zu Beginn

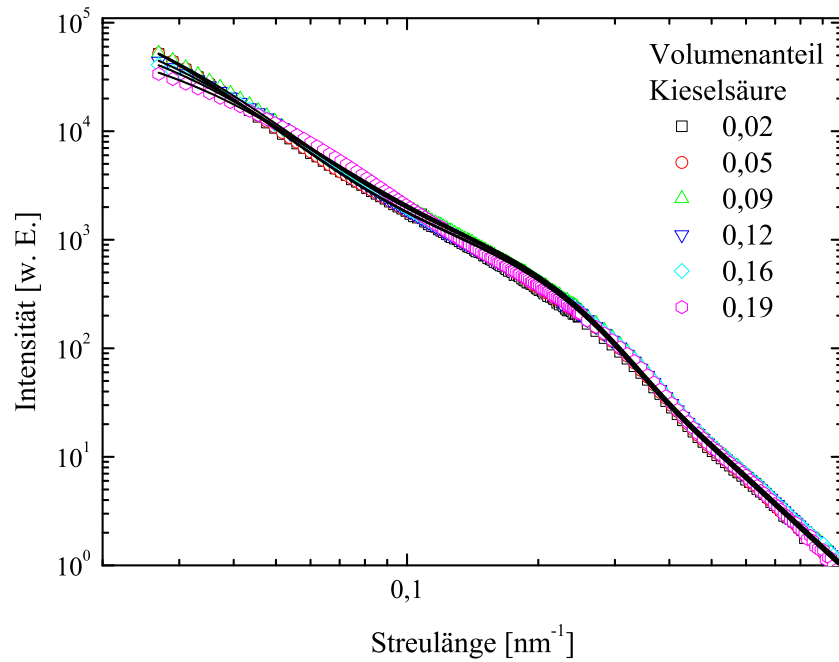


Abbildung 6.6: Intensität in Abhängigkeit von der Streulänge. Variiert wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung. Zusätzlich sind die mit Gleichung (6.1) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linien eingezeichnet.

des Kapitels wird das Gebiet großer Streulängen ($q > 0,2 \text{ nm}^{-1}$) als oberflächenfraktaler Bereich bezeichnet. Der Bereich kleiner q ($q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$) wird massenfraktaler Bereich genannt. Die beiden Gebiete treffen sich am Kreuzungspunkt. Somit ist aus den Streukurven ersichtlich, dass weder die oberflächenfraktale Dimension noch der Durchmesser der Primärteilchen vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung abhängen. Auch scheint es keine Abhängigkeit der massenfraktalen Dimension vom Füllgrad zu geben. An dieser Stelle bleibt jedoch unklar, ob im Randbereich ($q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$) bereits der Übergang in das Guinier- oder ein weiteres massenfraktales Gebiet sichtbar ist oder ob sich hier eine kleine Änderung der massenfraktalen Dimension andeutet.

Diese qualitativen Befunde lassen sich durch die Anpassung der experimentellen Streudiagramme durch die Modellfunktion (6.1) quantifizieren. Durch den eingeschränkten Streulängenbereich gestaltet sich dieses Vorhaben jedoch schwierig. Eine Anpassung der Modellfunktion unter freier Variation aller Parameter war nur für die Streukurve der Probe mit einem Volumenanteil der Kieselsäure von 2 Prozent möglich. Die daraus erhaltenen Werte für die oberflächenfraktale Dimension $d_s = 2,3$ und die massenfraktale Dimension $d_m = 2,7$ wurden daher für alle anderen Streukurven festgelegt. Dies ist möglich, da sich die Streukurven in den zugeordneten Bereichen nicht unterscheiden. In Abbildung 6.7 ist der auf diese Weise er-

haltene Durchmesser der Primärteilchen a in Abhängigkeit vom Volumenfüllgrad der Silica an der Mischung dargestellt. Die Längen der eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus der Ungenauigkeit, die bei der Anpassung der Kurven mit der Modellfunktion auftreten. Im Rahmen des Fehlers ist a konstant. Der Mittelwert beträgt $\langle a \rangle = (26 \pm 3)$ nm und ist als gestrichelte Linie mit eingezeichnet. Aus Gründen der Vollständigkeit sei erwähnt, dass auch der Vorfaktor \tilde{P} im Rahmen des Fehlers konstant ist. Sein Mittelwert beträgt $\langle \tilde{P} \rangle = (4 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$. Es sei daran erinnert, dass der sonderbar anmutende Exponent „ $-(6 - d_s)$ “ aufgrund der fraktalen Dimension bei der Streulänge $q^{-(6-d_s)}$ notwendig ist, um eine korrekte Einhaltung der physikalischen Einheiten sicherzustellen, vgl. Kapitel 4. Aus \tilde{P} lassen sich prinzipiell Aussagen über die Polydispersität und die fraktale Oberfläche ableiten. Diese sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht von Bedeutung. Daher wird lediglich der Teilaspekt aufgegriffen, dass \tilde{P} eine Funktion des Durchmessers der Primärteilchen, deren oberflächenfraktaler Dimension und der Polydispersität ist. Ändern sich die Werte der zuletzt genannten Parameter nicht, kann \tilde{P} als konstant angenommen werden. In Übereinstimmung mit der Erwartung, vgl. Diskussion am Ende des Kapitels, kann daher für die weitere Anpassung der Streukurven vorausgesetzt werden, dass die bisher bestimmten Strukturgrößen konstant sind. Somit lässt sich die Anzahl der freien Parameter bei der Anpassung weiter reduzieren. Dabei werden a und \tilde{P} auf ihre Mittelwerte festgelegt. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit, die

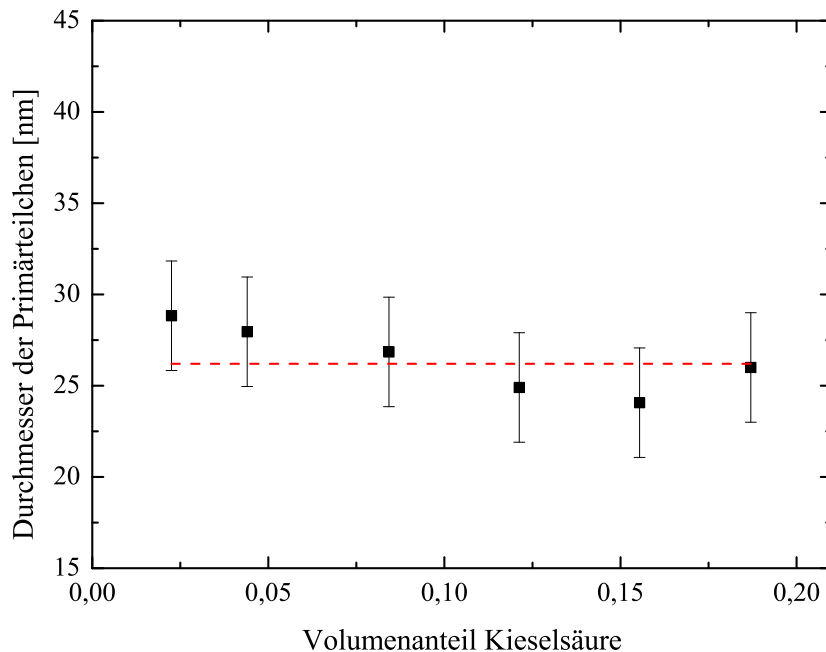


Abbildung 6.7: Durchmesser der Primärteilchen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.6 mit der Modellfunktion (6.1). Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert der eingezeichneten Werte.

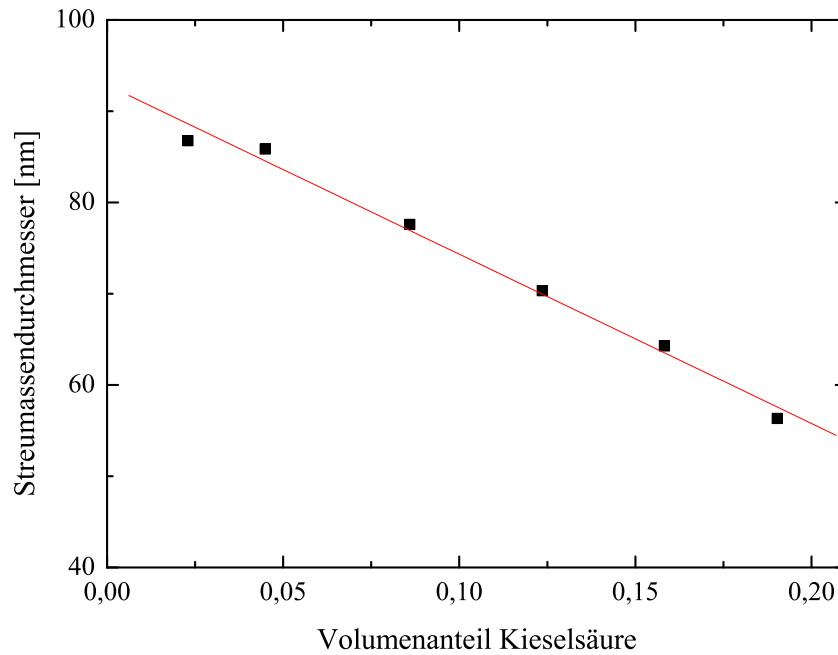


Abbildung 6.8: Durchmesser der Cluster in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.6 mit der Modellfunktion (6.1). Die durchgezogene Linie wurde durch Anpassung der Werte mit einer Geradenfunktion erhalten.

Absolutintensität im Experiment zu bestimmen, ist der Parameter \tilde{A} lediglich ein multiplikativer Faktor, der keine zusätzliche Information liefert. Somit kann aus der Anpassung jeder einzelnen Streukurve in Abbildung 6.6 mit der Modellfunktion (6.1) der Streumassenradius der Agglomerate bestimmt werden. Als Parameter wird lediglich \tilde{A} benötigt. Abbildung 6.8 zeigt den Streumassendurchmesser als Funktion vom Volumenfüllgrad. Er nimmt beginnend bei 90 nm mit steigendem Füllgrad bis hinunter zu 60 nm ab. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mit einer Geraden dar. Der Kreuzungspunkt der Agglomerate ist nicht zweifelsfrei erkennbar, daher wurde auf die Angabe eines Fehlers verzichtet. Bevor eine Diskussion der erhaltenen Ergebnisse erfolgt, soll eine erneute Analyse der Streukurven stattfinden, jedoch diesmal in einem erweiterten Streulängenbereich.

(b) Uneingeschränkter Bereich

Abbildung 6.9 zeigt die Intensität in Abhängigkeit von der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Dargestellt sind die Kurven, die bereits in Abbildung 6.6 zu sehen waren. Allerdings ist diesmal der gesamte Bereich, den man im Experiment erhalten kann, verwendet. Dies hat zur Folge, dass der Kreuzungspunkt für alle Streukurven vollständig im experimentellen Fenster ist. Variiert wird wieder der Volumenanteil der Kieselsäure an der

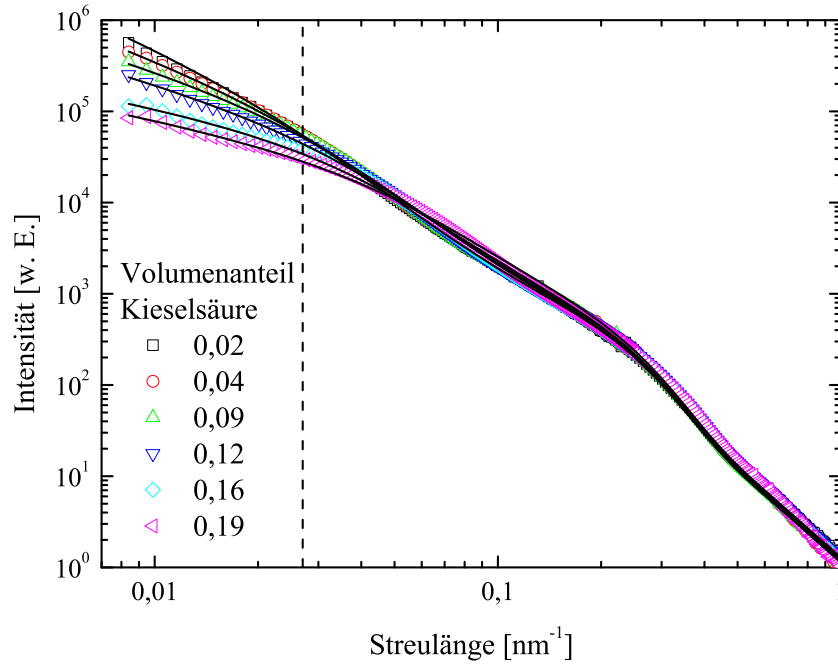


Abbildung 6.9: Intensität in Abhängigkeit von der Streulänge. Variiert wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die vertikale Linie stellt die minimale Streulänge der Streukurven in Abbildung 6.6 dar.

Mischung. Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit einer erweiterten Modellfunktion dar. Die Vorgehensweise wird im Folgenden noch näher erläutert. Zunächst seien die experimentellen Streukurven betrachtet. Dabei sind für jede einzelne Streukurve drei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung erkennbar. Die Intensitätswerte unterscheiden sich lediglich für $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$. Für größere Streulängen sind sie identisch. Der Bereich $q > 0,027 \text{ nm}^{-1}$ wurde bereits in Abbildung 6.6 gezeigt. Allerdings wird erst durch die Erweiterung des Streulängenbereichs deutlich, dass das massenfraktale Regime auf das Intervall $0,04 \text{ nm}^{-1} < q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ eingegrenzt ist. Bei kleinen Streulängen $q < 0,02 \text{ nm}^{-1}$ zeigt sich nicht das Guinier-Regime, sondern der Übergang in einen weiteren massenfraktalen Bereich. Die Steigung in diesem Gebiet hängt vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung ab. Der Kreuzungspunkt zwischen den beiden massenfraktalen Bereichen findet sich mit steigendem Füllstoffgehalt bei größeren Streulängen. Ein Guinier-Bereich ist nicht erkennbar. Entsprechend den theoretischen Überlegungen in Kapitel 3 bedeutet dies, dass keine isolierten Cluster vorliegen, sondern dass diese, analog zu den Primärteilchen, zu größeren Objekten agglomerieren.

Sind drei Steigungen in der Streukurve vorhanden, so kann die Gesamtintensität durch ein Pro-

dukt aus Bausteinfaktor B und Struktur Faktoren S_{Cl_1} , S_{Cl_2} modelliert werden [39]:

$$I(q, a, d_s, \xi, d_m, \xi_2, d_{m_2}, \tilde{P}) = \tilde{A} \cdot S_{Cl_2}(q, \xi, \xi_2, d_{m_2}) \cdot S_{Cl_1}(q, a, \xi, d_m) \cdot B(q, a, d_s, \tilde{P}). \quad (6.4)$$

Dabei ist S_i ($i = Cl_1, Cl_2$) der Strukturfaktor nach Teixeira [108] und B der Bausteinfaktor nach Beaucage [12]. S_{Cl_1} ist der Strukturfaktor der Agglomerate, die aus den Primärteilchen aufgebaut sind. S_{Cl_2} ist der Strukturfaktor für den Cluster, der aus den Agglomeraten aufgebaut ist. Für jede einzelne Streukurve ist \tilde{A} ein beliebiger, jedoch konstanter Vorfaktor. $\tilde{P} = P/G$ ist der Quotient aus verallgemeinerter Porod- P und Guinier-Konstante G . Mit der Modellfunktion (6.4) können die verschiedenen Strukturgrößen – Durchmesser der Primärteilchen a , oberflächenfraktale Dimension d_s , Streumassenradius ξ und massenfraktale Dimension d_m des kleinen Agglomerats, und Streumassenradius ξ_2 und massenfraktale Dimension d_{m_2} des größeren Agglomerats – ermittelt werden. Um diese Parameter zu erhalten, muss zunächst jede einzelne Streukurve mit der Modellfunktion (6.4) verglichen werden. Der daraus erhaltene Durchmesser der Primärteilchen ist in Abbildung 6.10 in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung dargestellt. Er ist unabhängig vom Füllgrad. Die durchgezogene Linie stellt den daraus berechneten Mittelwert $\langle a \rangle = (23 \pm 3)$ nm dar. In Abbildung 6.11 ist die oberflächenfraktale Dimension in Abhängigkeit vom Volumenfüllgrad eingetragen. Auch sie ist im Rahmen des Fehlers konstant. Der Mittelwert $\langle d_s \rangle = (2,5 \pm 0,1)$ ist wieder als durchgezogene Linie eingezeichnet. Zur Vollständigkeit ist auch $\langle \tilde{P} \rangle = (6 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$ mit angegeben. Somit können in einem zweiten Schritt der Durchmesser der Primärteilchen, deren oberflächenfraktale Dimension und \tilde{P} als konstante Werte in die Anpassung eingehen und die restlichen Parameter bestimmt werden. Abbildung 6.12 zeigt die so erhaltene massenfraktale Dimension d_m als Funktion des Volumenanteils. Auch sie ist im Rahmen des Fehlers konstant. In einem weiteren Schritt kann daher die massenfraktale Dimension auf ihren Mittelwert $\langle d_m \rangle = (2,4 \pm 0,1)$ festgelegt werden. Zum Schluss sind dann lediglich der Streumassenradius des ersten Agglomerats und die Steigung für den zweiten massenfraktalen Bereich d_{m_2} frei variierbar. ξ_2 kann nicht bestimmt werden und wird daher auf dem beliebigen Wert $\xi_2 = 500$ nm für alle Streukurven festgehalten. Dabei wurde durch Stichproben getestet, dass eine Variation von ξ_2 die anderen Strukturparameter nicht beeinflusst. Da im Experiment keine Absolutintensitäten zugänglich sind, liefert der Faktor \tilde{A} keine zusätzliche Information. Es bleiben somit drei freie Parameter für jeweils eine einzelne Streukurve übrig. Aus der abschließenden Anpassung erhält man den Streumassendurchmesser, der in Abbildung 6.13 in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aufgetragen ist. Er nimmt mit steigendem Volumenanteil von $2\xi = 65$ nm auf $2\xi = 35$ nm ab. Im Rahmen des Fehlers kann diese Abnahme durch eine Gerade (durchgezogene Linie) angenähert werden. Die Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs ist in Abbildung 6.14 als Funktion vom Volumenanteil aufgetragen. Sie wird ebenfalls mit steigendem Füllgrad kleiner. Allerdings

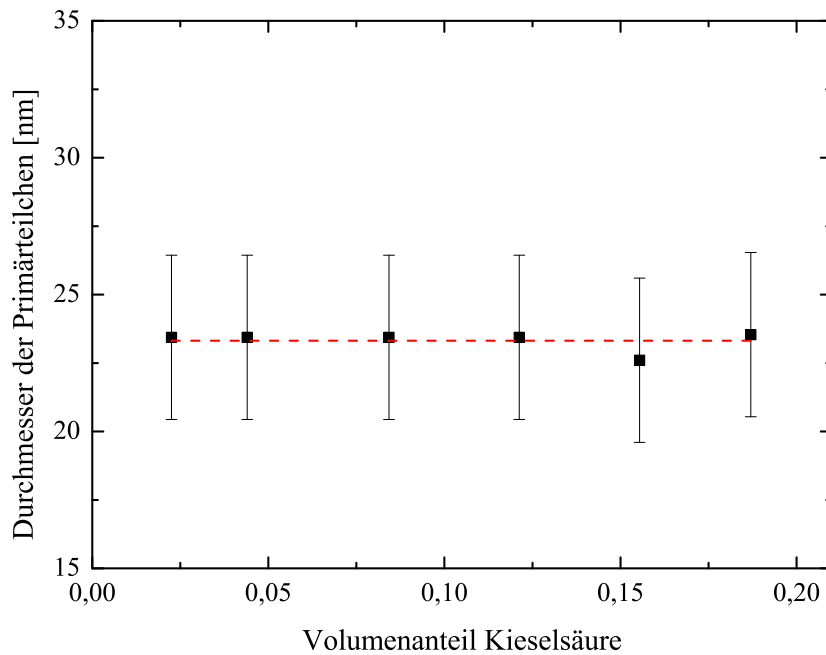


Abbildung 6.10: Durchmesser der Primärteilchen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4). Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert der eingezeichneten Werte.

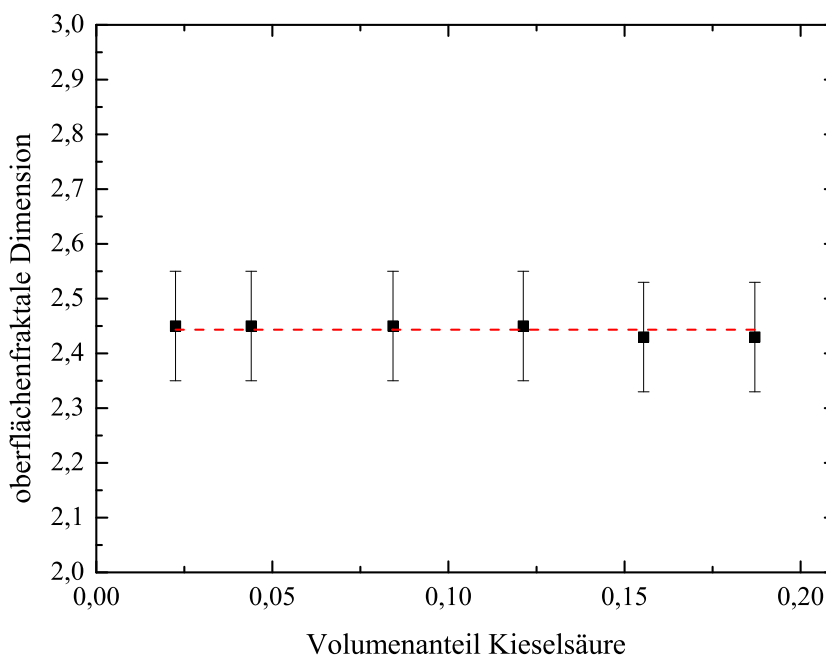


Abbildung 6.11: Oberflächenfraktale Dimension der Primärteilchen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4). Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert der eingezeichneten Werte.

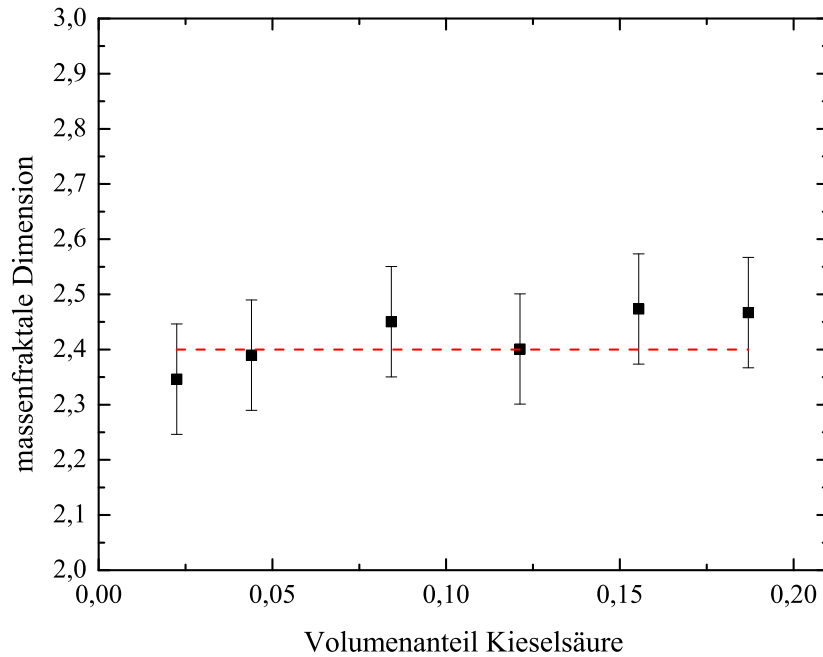


Abbildung 6.12: Massenfraktale Dimension d_m in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4). Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert der eingezeichneten Werte.

sei angemerkt, dass die Steigung in diesem Bereich eventuell durch eine Vorzugsrichtung bei den Agglomeraten beeinflusst wird. Daher spiegelt der gezeigte Wert nicht zwingend die massenfraktale Dimension wider. Dementsprechend wurde der entsprechende Wert nicht als massenfraktale Dimension d_{m2} bezeichnet. Für eine vertiefte Diskussion sei auf Kapitel 8 verwiesen.

(c) Diskussion

(i) beschränkter Bereich

Betrachtet seien zunächst die Befunde, welche aus den Diagrammen mit beschränktem Streulängenbereich gewonnen wurden. Bereits aus den Streukurven erkennt man, dass die oberflächenfraktale ($d_s = 2,3$) und die massenfraktale Dimension ($d_m = 2,7$) unabhängig vom Füllgrad sind. Für die Bausteine wurde ein konstanter Durchmesser von $\langle a \rangle = (26 \pm 3)$ nm und für den Streumassendurchmesser eine Abnahme von etwa 80 nm auf etwa 40 nm vom niedrigsten zum höchsten Füllgrad gefunden. Die Primärteilchen sind aus SiO_2 -Molekülen aufgebaut. Es ist daher nicht zu erwarten, dass die stabilen chemischen Bindungen durch den Einmischvorgang gelöst werden. Eine Änderung des Durchmessers und der oberflächenfraktalen Dimension der Primärteilchen ist daher nicht zu erwarten.

Die Änderung des Durchmessers der Agglomerate in Abhängigkeit vom Volumenanteil der

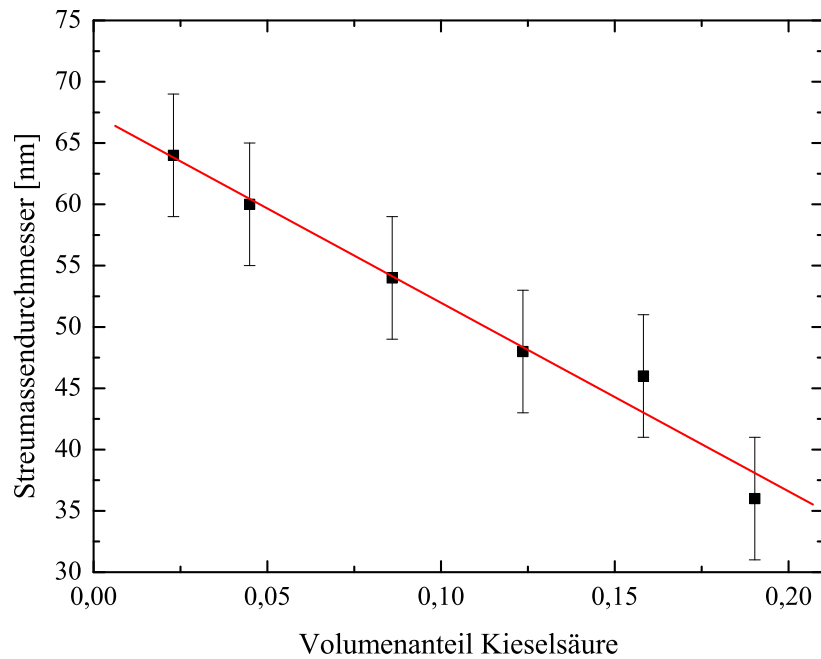


Abbildung 6.13: Streumassendurchmesser in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4). Die durchgezogene Linie wurde durch Anpassung der Werte mit einer Geradenfunktion erhalten.

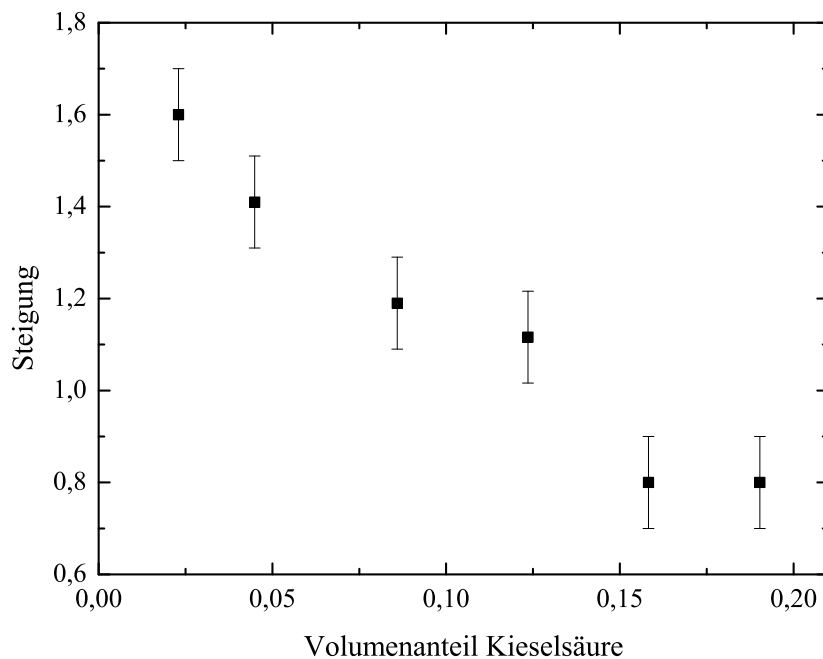


Abbildung 6.14: Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs in Abhängigkeit vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4).

Kieselsäure am Kautschuk lässt sich durch die mikroskopischen Vorgänge beim Einmischvorgang begründen. Mit steigendem Füllgrad können die Silica gegenseitig verstärkt mechanische Kraft aufeinander ausüben. Dadurch kann es zum Abbrechen von einzelnen Bausteinen bzw. Bausteingruppen kommen. Der Durchmesser der Agglomerate wird damit mit anwachsendem Volumenanteil der Kieselsäure kleiner.

Der fehlende Guinier-Bereich bzw. das Fehlen eines weiteren massenfraktalen Bereichs lässt sich durch das eingeschränkte experimentelle Fenster erklären.

Knerr hat ebenfalls Untersuchungen an VN 3 ((1 – 15,4) Volumenprozent) in SBR durchgeführt [39]. Er erhielt für den Durchmesser $a = 24$ nm und für die oberflächenfraktale Dimension $d_s = 2,3$. Diese beiden Ergebnisse stimmen im Rahmen der Fehler sehr gut mit denen aus der vorliegenden Arbeit überein. Für den Streumassenradius fand Knerr eine Abnahme von 116 nm (bei 2 Volumenprozent) auf 40 nm (bei 15,4 Volumenprozent). Für die massenfraktale Dimension fand er mit der Modellfunktion einen Anstieg von $d_m = 2,5$ (bei 2 Volumenprozent) auf $d_m = 2,8$ (bei 15,4 Volumenprozent). Die Änderung der massenfraktalen Dimension spiegelt sich jedoch nicht in einer Änderung der Steigung der Streukurven im entsprechenden Bereich wider. Dieses Verhalten zeigte sich auch in den Streudiagrammen der vorliegenden Arbeit. Dementsprechend konnten die Kurven mit einer konstanten massenfraktalen Dimension angepasst werden. Die Abnahme des Streumassendurchmessers mit steigendem Volumenanteil wurde durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt. Dahingegen unterscheiden sich die absoluten Zahlenwerte. Analysen von Vollnhals zeigen jedoch, dass der Streumassendurchmesser und die massenfraktale Dimension der Agglomerate von der Einwirkungsdauer einer äußeren Kraft auf die Kieselsäure abhängen [116]. Da die Mischzeiten der Proben von Knerr unbekannt sind, können sich daher allein aufgrund einer möglichen Differenz in diesem Parameter Unterschiede ergeben.

(ii) unbeschränkter Bereich

Aus dem Anpassen der Streukurven in Abbildung 6.9 mit der Modellfunktion (6.4) erhält man jeweils einen konstanten Wert für den Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle = (23 \pm 3)$ nm, für die oberflächenfraktale- $\langle d_s \rangle = (2,5 \pm 0,1)$ und die massenfraktale Dimension $\langle d_m \rangle = (2,4 \pm 0,1)$. Der Streumassendurchmesser nimmt mit steigendem Füllgrad von 65 nm (bei 2 Volumenprozent) auf 35 nm (bei 20 Volumenprozent) ab. Qualitativ spiegeln diese Werte das Verhalten wider, welches bereits aus der Anpassung der Streukurven im beschränkten Bereich gefunden wurde. Vergleicht man die Absolutwerte, so findet man im Rahmen der Fehler eine Übereinstimmung für den Durchmesser und die oberflächenfraktale Dimension der Primärteilchen. Unterschiede gibt es jedoch sowohl beim Streumassenradius als auch bei der massenfraktalen Dimension des Agglomerats. Der Streumassenradius aus

den Streukurven mit beschränktem Streulängenbereich ist etwa um den Faktor 1,5 größer als der aus dem unbeschränkten Bereich. Dieses Verhalten konnte auch bei den Werten aus der Anpassung der Modellfunktion an die theoretisch berechneten Streukurven beobachtet werden. Folglich ermittelt man bei einer Streukurve, bei der der Übergang in den Guinier- bzw. in den nächsten massenfraktalen Bereich nicht sichtbar ist, einen größeren Streumassendurchmesser als er tatsächlich vorliegt. Darüber hinaus wurde deutlich, dass auch die massenfraktale Dimension bei beschränktem Streulängenbereich zu groß bestimmt wird. Dies lässt sich auf das Modell, welches der Auswertung zugrunde liegt, zurückführen. Aus der Abbildung 6.9 kann man erkennen, dass sich bei kleinen Streulängen ein Übergang von dem massenfraktalen Bereich in einen weiteren massenfraktalen Bereich befindet. Der Modellfunktion (6.1), welche zur Anpassung der Streukurven im begrenzten Streulängenbereich verwendet wurde, liegt jedoch die Annahme zugrunde, dass der Übergang in einen Guinier-Bereich erfolgt. Eine Anpassung mit dieser Modellfunktion kann folglich nur dann erfolgen, falls sichergestellt ist, dass kein Abknicken in den nächsten massenfraktalen Bereich sichtbar ist. Dies ist nur in Sonderfällen möglich. Daher sind Ergebnisse aus früheren Arbeiten kritisch zu betrachten.

Durch die Erweiterung des Streulängenbereichs wurde ein weiterer massenfraktaler Bereich bei kleinen q sichtbar. Interpretiert man die Steigung als massenfraktale Dimension, so bedeutet dies, dass bei niedrigen Füllgraden verzweigte Agglomerate vorhanden sind während bei höheren Volumenanteilen die Anordnung linear wird. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass wie in Kapitel 8 herausgearbeitet wird, die Streukurve bei kleinsten Streulängen durch eine Anisotropie der Probe beeinflusst wird.

Kapitel 7

Ergebnisse

Bereits in Kapitel 2 wurde deutlich, dass die Struktur des Füllstoffs für die mechanischen Eigenschaften der Elastomere von Bedeutung ist. Aus diesem Grunde sollen im folgenden Kapitel systematische Untersuchungen des Aufbaus der Kieselsäure nach dem Einmischen in Kautschuk durchgeführt werden. Insbesondere richtet sich der Blick hierbei auf die Abhängigkeiten vom Volumenanteil der Silica und vom verwendeten Silan. Dies ist äußerst wichtig, da die Scherkräfte, welche beim Einmischvorgang auftreten, einerseits vom Füllgrad abhängen und andererseits gezielt durch Zugabe von Silanen verringert werden können, wodurch die Strukturänderungen möglicherweise verschieden sind. Eine Modifikation der Wechselwirkung zwischen Polymerketten und Füllstoffoberfläche ist nicht nur durch die Silanisierung, sondern auch durch die Wahl der Polymerketten möglich. Zu deren Variation werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene Elastomermaterialien verwendet. Das folgende Kapitel beginnt mit einem Überblick über die Struktur der Kieselsäure vor und nach dem Einmischen in Kautschuk. Im Anschluss daran erfolgt die systematische Untersuchung des Aufbaus der Silica in Abhängigkeit von Füllgrad, Silan und Elastomer. Die Auswertung erfolgt dabei mit der Methode, die sich im letzten Kapitel als geeignet erwies.

7.1 Kieselsäure vor und nach dem Einmischen in Kautschuk

Abbildung 7.1 zeigt die Streukurven der Kieselsäure U 7000 vor und nach dem Einmischen in Naturkautschuk (NR). Der Volumenanteil der Silica im Elastomer beträgt dabei 2 Prozent. Gezeigt ist die Intensität als Funktion der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung der Streukurve von U 7000 vor dem Einmischen in Kautschuk mit Gleichung (6.1) dar. Die entsprechende Modellkurve für die Kieselsäure im Elastomer findet sich im nächsten Abschnitt.

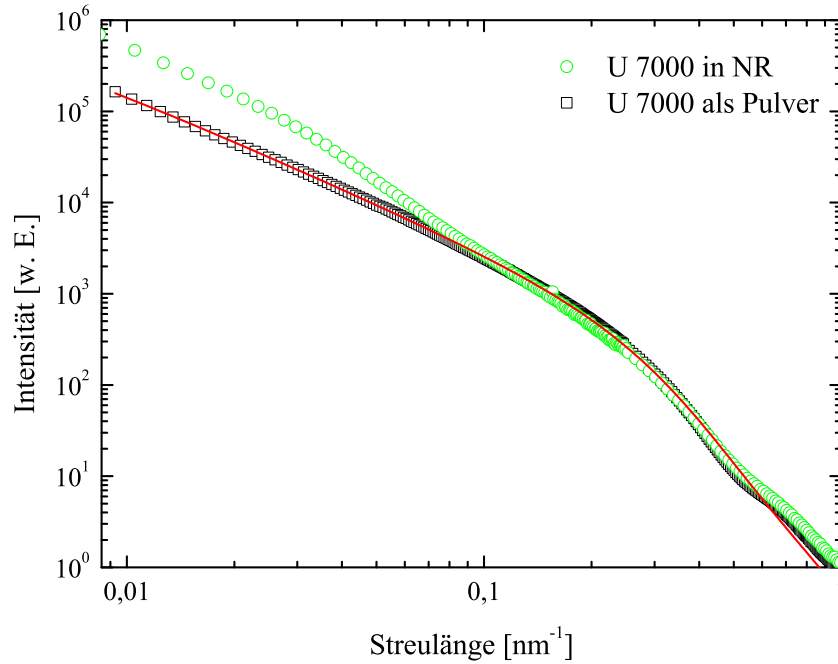


Abbildung 7.1: Intensität als Funktion der Streulänge für die Kieselsäure U 7000 vor und nach dem Einmischen in Kautschuk. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linie eingezeichnet.

Betrachtet sei zunächst die Streukurve der Silica vor dem Einmischen. Erkennbar sind zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung, die durch den Kreuzungspunkt bei $q \approx 0,2 \text{ nm}^{-1}$ getrennt sind. Ein Übergang zum Guinier-Regime bzw. der Guinier-Bereich selbst ist nicht erkennbar. Im direkten Vergleich der beiden experimentellen Streukurven sind die unterschiedlichen Intensitätswerte bei kleinen Streulängen auffällig. Bei großen Streulängen sind die Streukurven nahezu identisch. Das Diagramm der Kieselsäure nach dem Einmischen weist drei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung auf. Die zugehörigen Kreuzungspunkte befinden sich etwa bei $q = 0,03 \text{ nm}^{-1}$ und bei $q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$. Allerdings ist auch bei dieser Kurve kein Übergang in den Guinier-Bereich sichtbar.

Die mit der Modellfunktion berechneten Intensitätswerte stimmen, abgesehen von einer minimalen Abweichung bei großen Streulängen, sehr gut mit den gemessenen überein. Damit erhält man den Durchmesser der Primärteilchen $a = (17 \pm 3) \text{ nm}$, deren oberflächenfraktale Dimension $d_s = (2,3 \pm 0,1)$, die massenfraktale Dimension der Agglomerate $d_m = (1,5 \pm 0,1)$ und $\tilde{P} = (7 \pm 1) \text{ nm}^{-(6-d_s)}$. Da der Übergang in den Guinier-Bereich nicht sichtbar ist, kann der Streumassenradius der Agglomerate nicht aus der Streukurve bestimmt werden, vgl. Kapitel 6. Für die Anpassung erwies sich $\xi = 333 \text{ nm}$ als geeignet. Die quantitative Auswertung der Streukurve für die Kieselsäure in Mischung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet sei zunächst der Bereich großer Streulängen. Beide Messkurven weisen die gleiche Steigung und demzufolge auch die gleiche oberflächenfraktale Dimension auf. Auch der Kreuzungspunkt von oberflächen- und massenfraktalem Bereich findet sich bei der gleichen Position. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich weder die Größe noch die Rauigkeit der Oberfläche der Primärteilchen beim Einmischvorgang verändern. Das gefundene Ergebnis entspricht also einerseits der Erwartung. Andererseits erkennt man, dass in der Mischung keine störende Komponente vorhanden ist, welche die Streukurve im entsprechenden Streulängenintervall signifikant beeinflusst.

Deutliche Differenzen zwischen den Streukurven gibt es im Bereich kleiner Streulängen. Zum einen ist die Steigung im Diagramm der Silica im Elastomer signifikant höher. Zum anderen findet sich bei der Streukurve der Kieselsäure in Mischung ein zusätzlicher Abknickpunkt. Folglich liegt der Schluss nahe, dass durch den Einmischvorgang einerseits der Agglomeratdurchmesser abgebaut und andererseits die Bausteine dichter zusammen gelagert werden.

Bereits Knerr entdeckte eine Abhängigkeit der beiden genannten Strukturgrößen vom Medium, in dem die Kieselsäure dispergiert wird [63]. Allerdings ist zunächst unklar, wodurch die Unterschiede zustande kommen. Daher soll der Einmischvorgang näher betrachtet werden. Das Einbringen der Füllstoffteilchen in den Kautschuk erfolgt im so genannten Innenmischer. Die dabei auftretenden Scherkräfte bewirken einen Abbau der Cluster. Dieser Vorgang kann im Laborversuch vereinfacht nachgestellt werden [99, 116, 45]. Zu diesem Zweck wurde Kieselsäurepulver in einem Mörser mit einem Stößel bearbeitet. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass eine Wechselwirkung mit den Kautschukketten nicht vorhanden ist. Es treten also nur die Kräfte auf, die entweder von außen auf die Silica Partikel einwirken bzw. Kräfte, die durch gegenseitiges Aneinanderreiben der Silica Partikel entstehen. Dabei zeigt sich, dass die massenfraktale Dimension mit steigender Dauer der mechanischen Beanspruchung ansteigt und der Durchmesser der Agglomerate abnimmt. Beide Größen nehmen letztlich Werte an, die typisch für die der Mischung sind. Für tiefergehende Betrachtungen zu diesem Thema sei auf die Literatur verwiesen [99, 116, 45].

7.2 Kieselsäure in der Mischung

In diesem Abschnitt soll die Struktur der Kieselsäure U 7000 in Mischung untersucht werden. Insbesondere richtet sich die Aufmerksamkeit auf den Einfluss des Volumenanteils der Silica an der Mischung und auf die Auswirkungen der Zugabe von Si 216 und Si 69. Zusätzlich wird die Bedeutung von unterschiedlichen Kautschukmaterialien für die Kieselsäurestruktur untersucht. Der folgende Abschnitt beginnt mit einer Darstellung der einzelnen Ergebnisse. An einen Vergleich dieser Resultate schließt eine Diskussion der Befunde an.

7.2.1 Variation des Volumenanteils der Kieselsäure

Abbildung 7.2 zeigt die Intensität als Funktion der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auf-

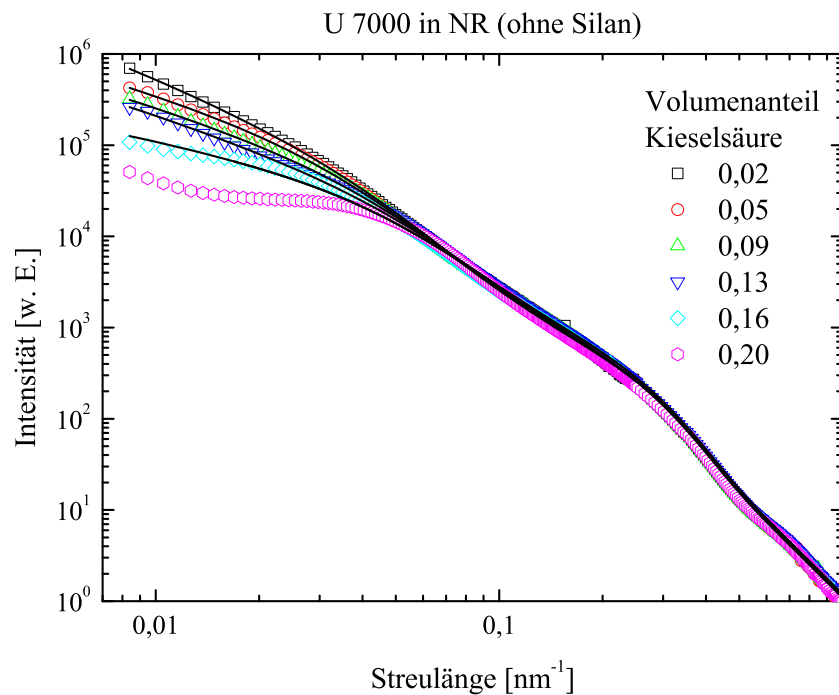


Abbildung 7.2: Intensität als Funktion der Streulänge für U 7000 in NR. Als Parameter wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung variiert. Die Probe enthält kein Silan. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linien eingezeichnet.

tragung aus Streuexperimenten an Mischungen, bei denen der Volumenanteil der Kieselsäure von 2 Prozent bis 20 Prozent variiert wurde. Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit der Modellfunktion (6.4) dar.

Gemeinsam ist allen Streukurven, dass sie jeweils drei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung aufweisen und ein Guinier-Bereich nicht erkennbar ist. Die Steigungen im oberflächen- und im massenfraktalen Bereich sowie die Positionen der Kreuzungspunkte beider Gebiete sind für alle Streukurven gleich. Bei kleinen Streulängen zeigt sich ein zweiter massenfraktaler Bereich. Der Kreuzungspunkt zwischen den beiden massenfraktalen Gebieten findet sich mit steigendem Volumenanteil der Silica bei größeren Streulängen. Die Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs wird mit steigendem Füllgrad kleiner.

Die Anpassung der Modellfunktion (6.4) an die experimentellen Daten erfolgte auf die in Kapitel 6 beschriebene Weise. Wie aus der Abbildung 7.2 ersichtlich, stimmt sie, abgesehen von der Streukurve bei einem Füllgrad von 20 Prozent bei $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$, sehr gut mit den experimentell gefundenen Diagrammen überein. Man erhält für die mittlere oberflächenfraktale Dimension $\langle d_s \rangle = (2,3 \pm 0,1)$, für den mittleren Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle = (20 \pm 3) \text{ nm}$, für $\langle \tilde{P} \rangle = (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$ und für die mittlere massenfraktale Dimension $\langle d_m \rangle = (2,5 \pm 0,1)$. Es sei darauf hingewiesen, dass bei völlig freier Variation von d_m die Anpassung an die Streukurven der Proben mit hohem Füllgrad nicht stabil ist. Daher erfolgte die entsprechende freie Anpassung der Streukurven lediglich für die untersten drei Füllgrade. Der genannte Mittelwert wurde dann verwendet, um die weiteren Daten anzupassen. Die Abhängigkeit des Streumassenradius der Agglomerate vom Volumenanteil der Silica ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Erkennbar ist eine geringe Abnahme des Streumassendurchmessers von etwa 45 nm auf 35 nm. Die Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Sie nimmt mit steigendem Füllgrad von 1,5 auf 0,2 ab. Dabei sei darauf hingewiesen, dass eine Anpassung der Streukurve der Probe mit dem höchsten Füllgrad mit der Modellfunktion nicht möglich war. Der Wert für die Steigung wurde daher aus der Anpassung mit einer Geraden ermittelt.

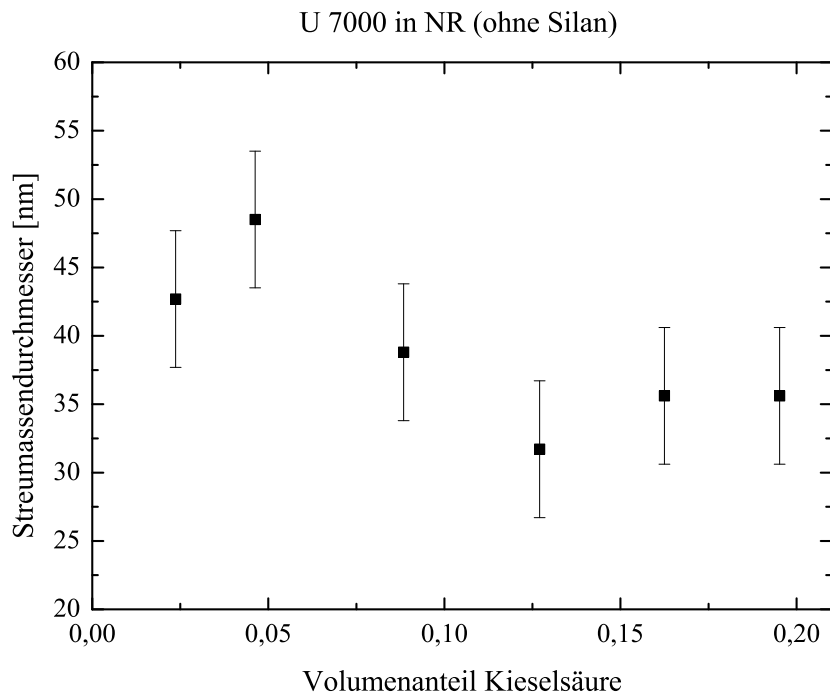


Abbildung 7.3: Streumassendurchmesser für U 7000 in NR (ohne Silan) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.2 mit der Modellfunktion (6.4).

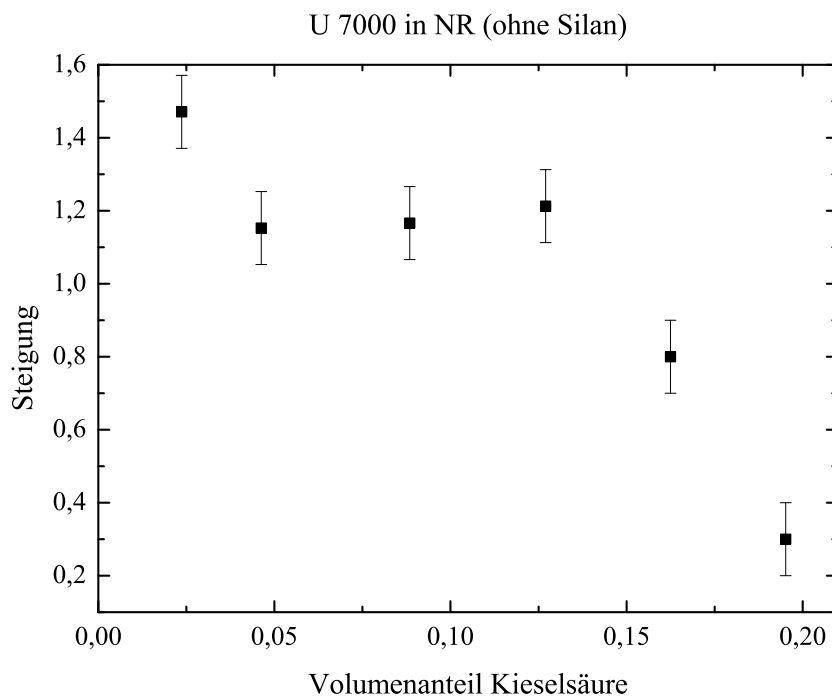


Abbildung 7.4: Steigung der Streukurve für U 7000 in NR (ohne Silan) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.2 mit der Modellfunktion (6.4).

7.2.2 Variation der Silanisierung

U 7000 und Si 216 in NR

Abbildung 7.5 zeigt die Streukurven der Probe U 7000 in NR in doppeltlogarithmischer Auf-

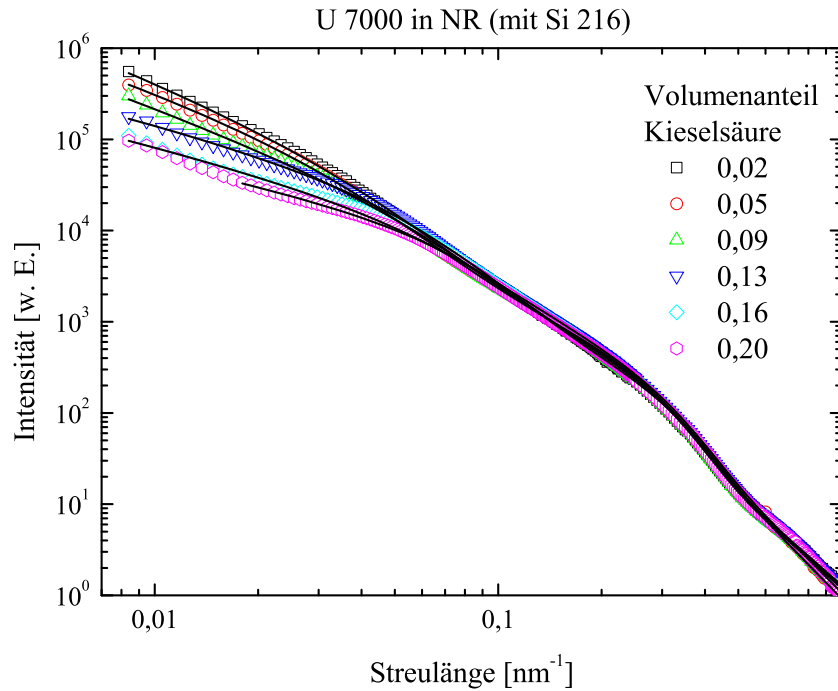


Abbildung 7.5: Intensität als Funktion der Streulänge für U 7000 in NR. Als Parameter wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung variiert. Die Probe enthält das Silan Si 216. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linien eingezeichnet.

tragung. Als Parameter wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung variiert. Die Probe enthält das Silan Si 216. Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit der Modellfunktion (6.4) dar. Die qualitative Beschreibung der Streukurven ist identisch zu der bei den Kurven in Abbildung 7.2.

Aus der Anpassung der experimentellen Daten mit der Modellfunktion (6.4) ergibt sich ein mittlerer Durchmesser der Primärteilchen von $\langle a \rangle = (20 \pm 3) \text{ nm}$, eine mittlere oberflächenfraktale Dimension $\langle d_s \rangle = (2,3 \pm 0,1)$, eine mittlere massenfraktale Dimension $\langle d_m \rangle = (2,5 \pm 0,1)$ und $\tilde{P} = (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$. Der Streumassendurchmesser ist in Abbildung 7.6 als Funktion des Volumenanteils der Kieselsäure an der Mischung dargestellt. Er nimmt von 35 nm auf 20 nm ab. In Abbildung 7.7 ist die Abnahme der Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs mit steigendem Volumenanteil der Kieselsäure dargestellt.

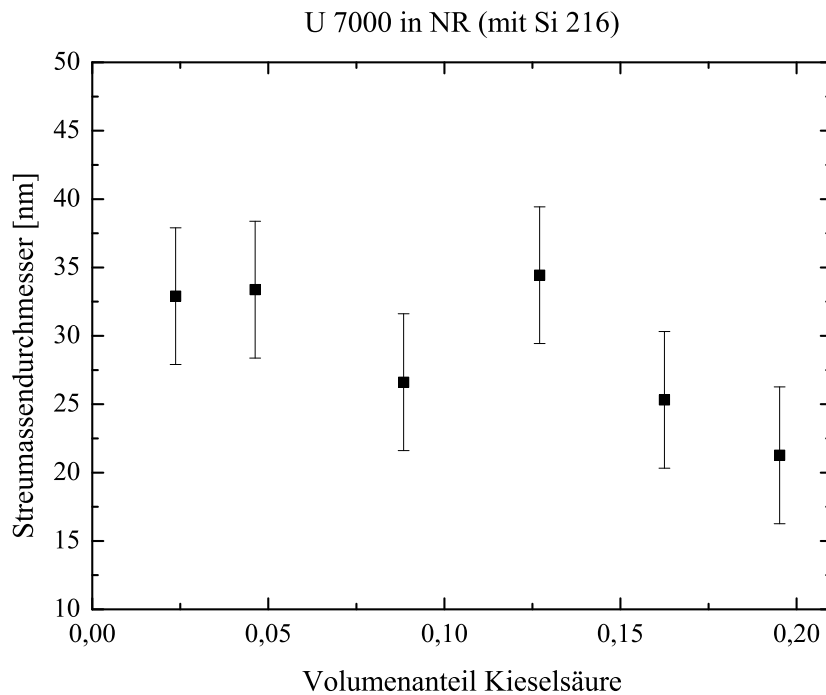


Abbildung 7.6: Streumassendurchmesser für U 7000 in NR (mit Si 216) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.5 mit der Modellfunktion (6.4).

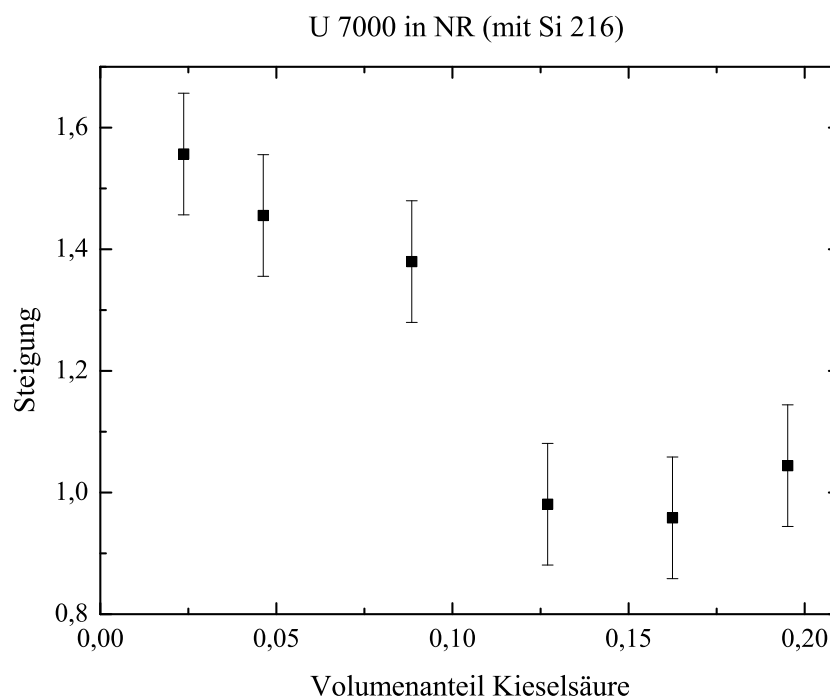


Abbildung 7.7: Steigung der Streukurve für U 7000 in NR (mit Si 216) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.5 mit der Modellfunktion (6.4).

U 7000 und Si 69 in NR

Abbildung 7.8 zeigt die Streukurven an der Probe U 7000 in NR in doppeltlogarithmischer Auftragung. Als Parameter wird der Volumenanteil der Kieselsäure variiert. Die Mischung enthält das Silan Si 69. Die qualitative Beschreibung der Streukurven ist wieder identisch zu der bei

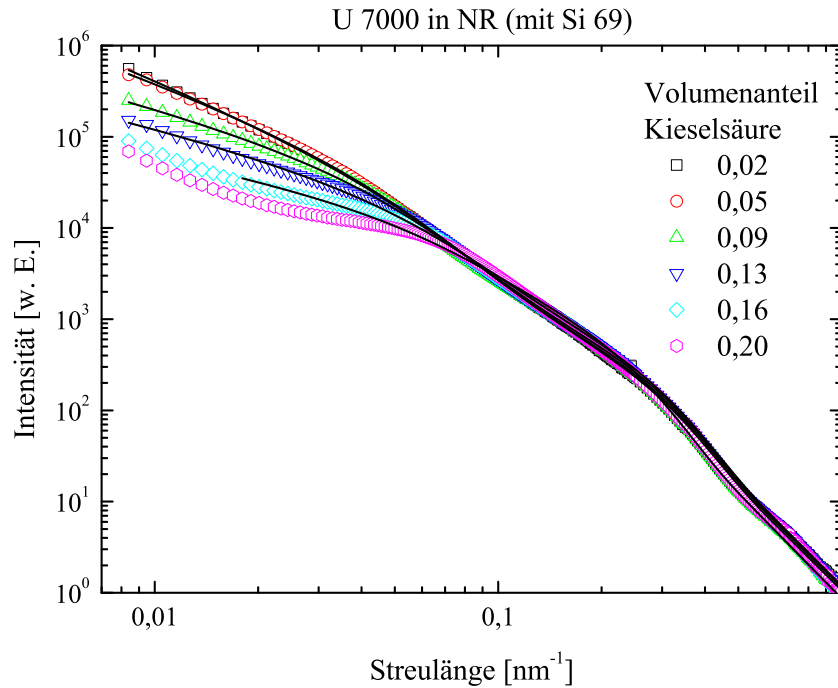


Abbildung 7.8: Intensität als Funktion der Streulänge für U 7000 in NR. Variiert wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung. Die Probe enthält Si 69. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linien eingezeichnet.

den Kurven in Abbildung 7.2.

Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung der experimentellen Streukurven mit der Modellfunktion (6.4) dar. Abgesehen von den beiden höchsten Füllgraden bei $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$, stimmt diese gut mit den experimentellen Kurven überein. Daraus erhält man die mittlere oberflächenfraktale Dimension $\langle d_s \rangle = (2,3 \pm 0,1)$, die mittlere massenfraktale Dimension $\langle d_m \rangle = (2,6 \pm 0,1)$, den mittleren Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle = (20 \pm 3) \text{ nm}$ und $\langle \tilde{P} \rangle = (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$. Die Abhängigkeit des Streumassendurchmessers vom Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Abbildung 7.10 zeigt die Abnahme der Steigung als Funktion vom Füllgrad der Silica. Der Wert für die Probe mit höchstem Füllgrad resultiert aus einer Anpassung mit einer Geraden.

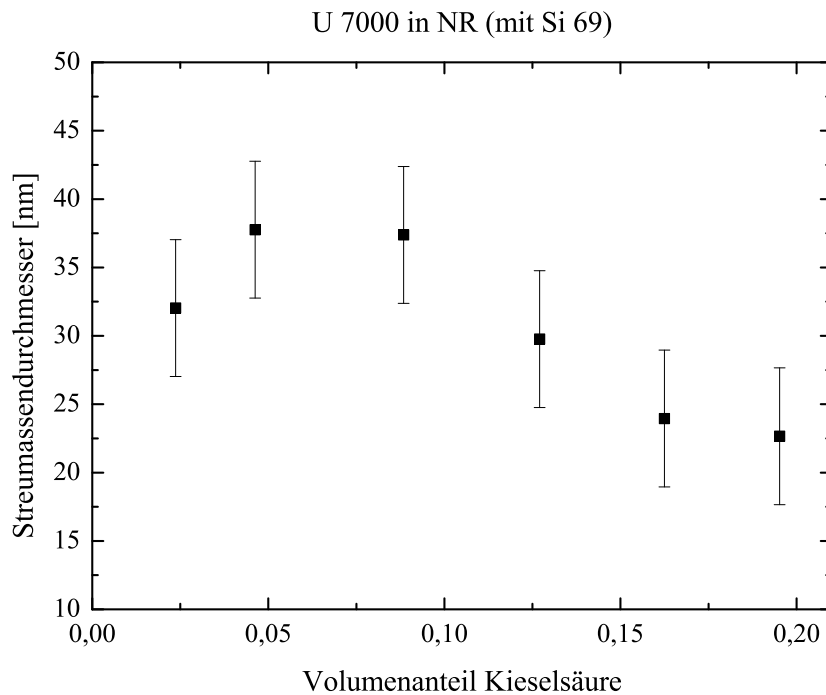


Abbildung 7.9: Streumassendurchmesser für U 7000 in NR (mit Si 69) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.8 mit der Modellfunktion (6.4).

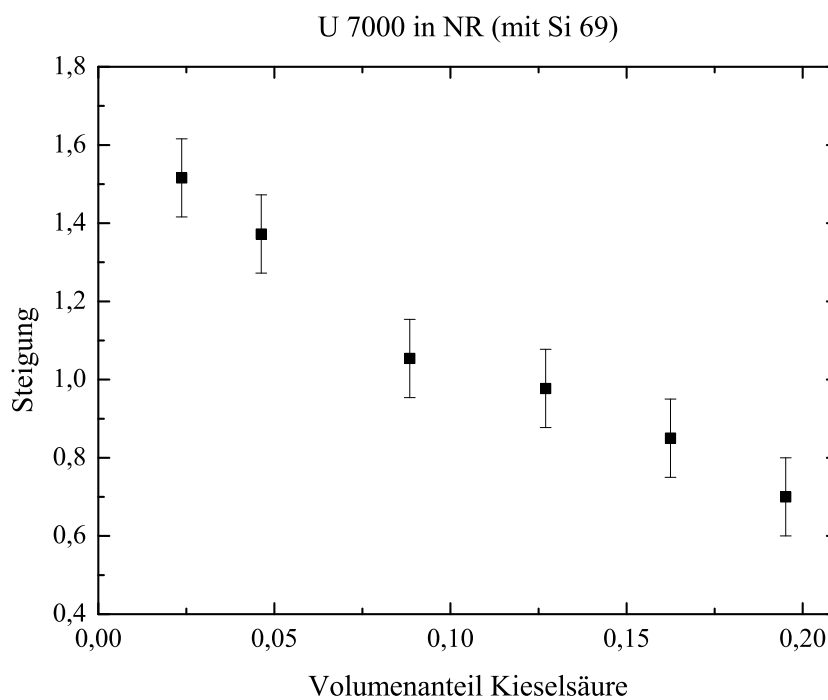


Abbildung 7.10: Steigung der Streukurve für U 7000 in NR (mit Si 69) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.8 mit der Modellfunktion (6.4).

7.2.3 Variation des Elastomers

Im folgenden Beispiel wurde die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten und der Füllstoffoberfläche durch den Austausch des Elastomers modifiziert. Im Gegensatz zum bisher untersuchten NR findet nun Nitril-Butadien-Gummi (NBR) Verwendung. Abbildung 7.11 zeigt die Streukurven an der Probe U 7000 in NBR. Dargestellt ist die Intensität in Abhängigkeit der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Als Parameter wird der Volumenanteil der Kieselsäure variiert. Die Mischung enthält kein Silan.

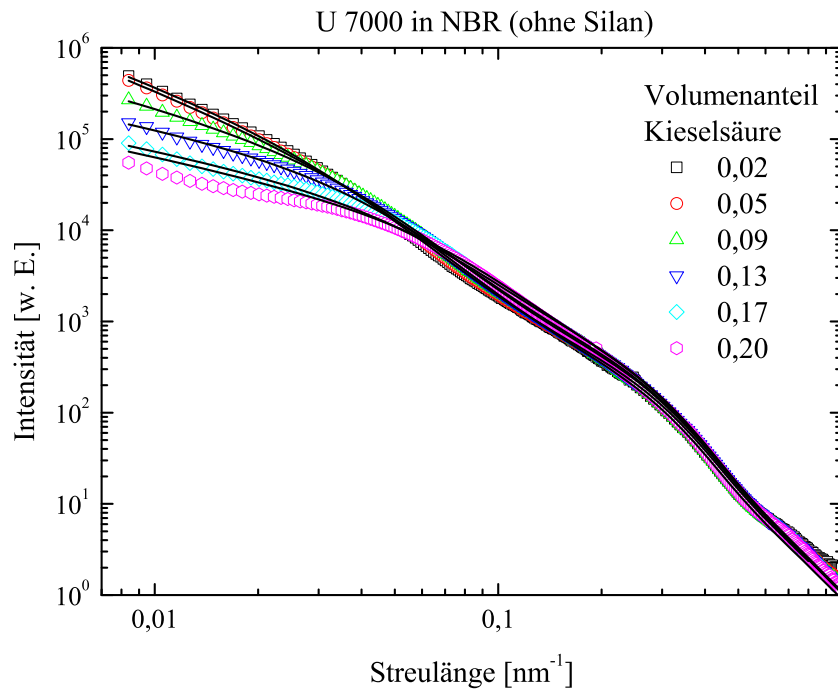


Abbildung 7.11: Intensität als Funktion der Streulänge für U 7000 in NBR (ohne Silan). Variiert wird der Volumenanteil der Kieselsäure an der Mischung. Zusätzlich sind die mit der Modellfunktion (6.4) angepassten Intensitätswerte als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Die durchgezogenen Linien stellen eine Anpassung mit der Modellfunktion (6.4) dar. Wie aus der Abbildung ersichtlich, stimmt sie, abgesehen von dem Diagramm bei einem Füllgrad von 20 Prozent bei $q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$, sehr gut mit den experimentell gefundenen Streukurven überein. Daraus erhält man die mittlere oberflächenfraktale Dimension $\langle d_s \rangle = (2,3 \pm 0,1)$, den mittleren Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle = (20 \pm 3) \text{ nm}$, die mittlere massenfraktale Dimension $\langle d_m \rangle = (2,5 \pm 0,1)$ und $\langle \tilde{P} \rangle = (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-(6-d_s)}$. Abbildung 7.11 zeigt die Abnahme des Streumassendurchmessers mit steigendem Volumenanteil der Kieselsäure. Abbildung 7.13 zeigt die Abnahme der Steigung des zweiten massenfraktalen Bereichs mit zunehmenden Füllgrad.

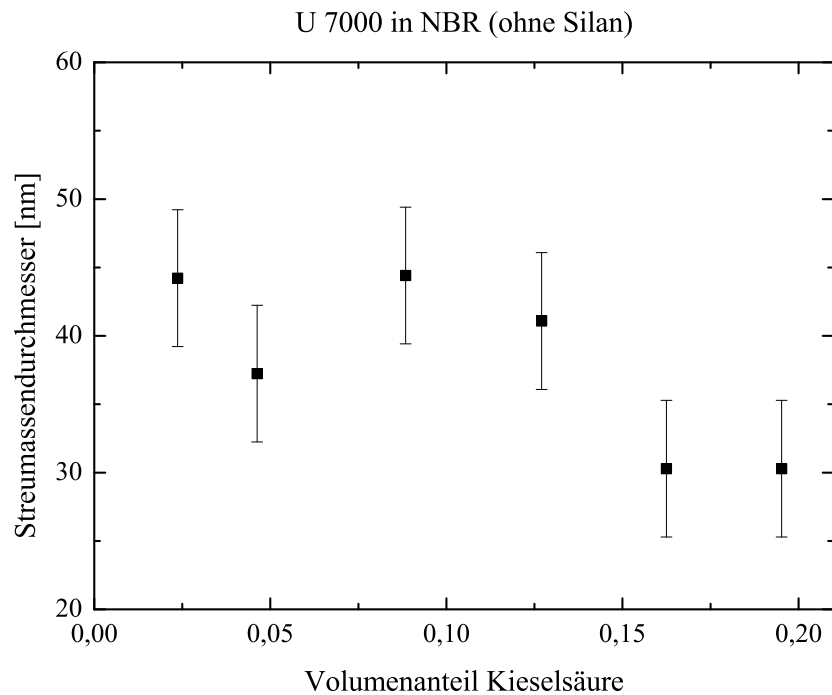


Abbildung 7.12: Streumassendurchmesser für U 7000 in NBR (ohne Silan) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.11 mit der Modellfunktion (6.4).

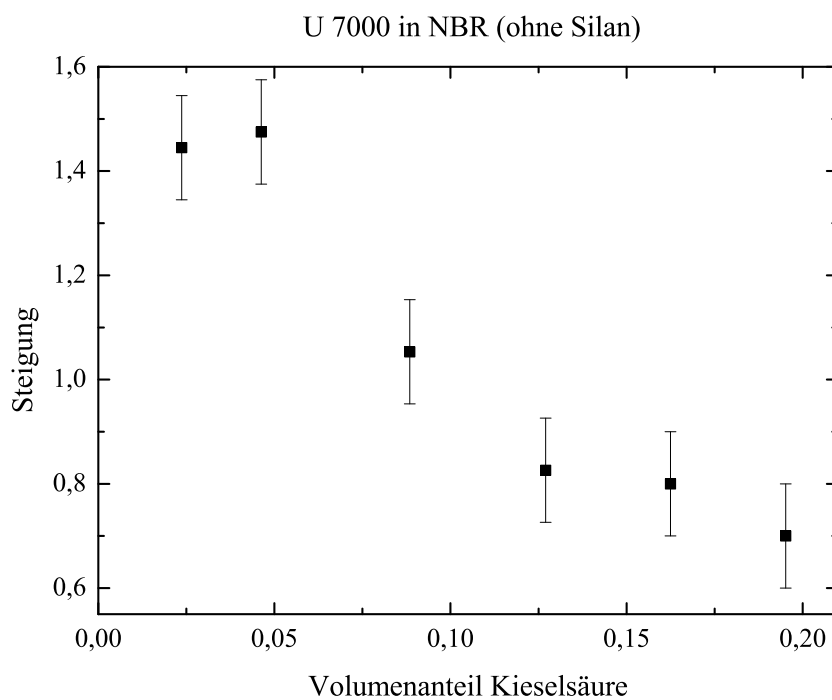


Abbildung 7.13: Steigung der Streukurve für U 7000 in NBR (ohne Silan) als Funktion des Volumenanteils an der Mischung aus der Anpassung der Streukurven in Abbildung 7.11 mit der Modellfunktion (6.4).

Der Wert für die Probe mit höchstem Volumenanteil der Kieselsäure stammt dabei wieder aus einer Anpassung mit einer Geraden.

7.2.4 Einfluss von Füllstoffgehalt, Silan und Polymer im direkten Vergleich

Bisher wurden die unterschiedlichen Systeme getrennt voneinander untersucht. Im Folgenden soll durch einen direkten Vergleich geklärt werden, inwieweit die Struktur der Silica durch das verwendete Silan bzw. durch die Polymermatrix beeinflusst wird. Hierzu zeigt die Abbildung 7.14 einen Vergleich der Streukurven der Proben mit 2 Volumenprozent U 7000 in NR für verschiedene Silanisierungen. Dargestellt ist die Intensität in Abhängigkeit der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Erkennbar ist, dass sich die Streukurven lediglich bei

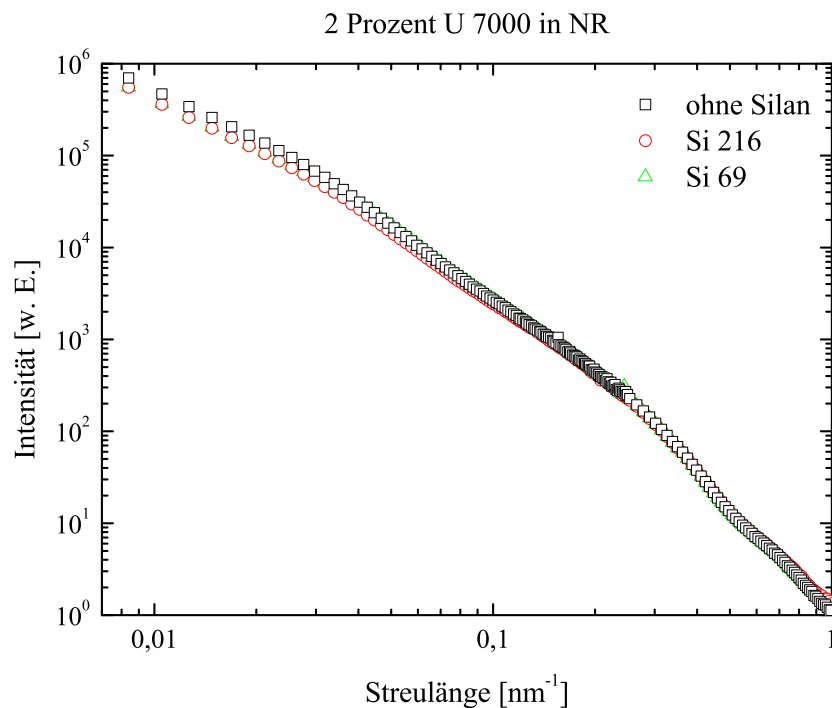


Abbildung 7.14: Vergleich der Intensitätswerte als Funktion der Streulänge für U 7000 in NR (2 Volumenprozent) für verschiedene Silane.

kleinen Streulängen geringfügig unterscheiden. Dabei gleichen sich die Kurven der Proben, die ein Silan enthalten. Offenbar gibt es eine kleine Abhängigkeit der massenfraktalen Dimension von der Zugabe der Silane. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass bei der Bestimmung der zugehörigen Strukturwerte mit der Modellfunktion (6.4) dieser kleine Unterschied im Bereich des Fehlers liegt.

In Abbildung 7.15 sind die Streukurven der Proben mit 20 Volumenprozent U 7000 in NR für verschiedene Silanisierungen verglichen. Dargestellt ist die Intensität in Abhängigkeit der Streulänge in doppeltlogarithmischer Auftragung. Auch hier zeigen sich signifikante Unter-

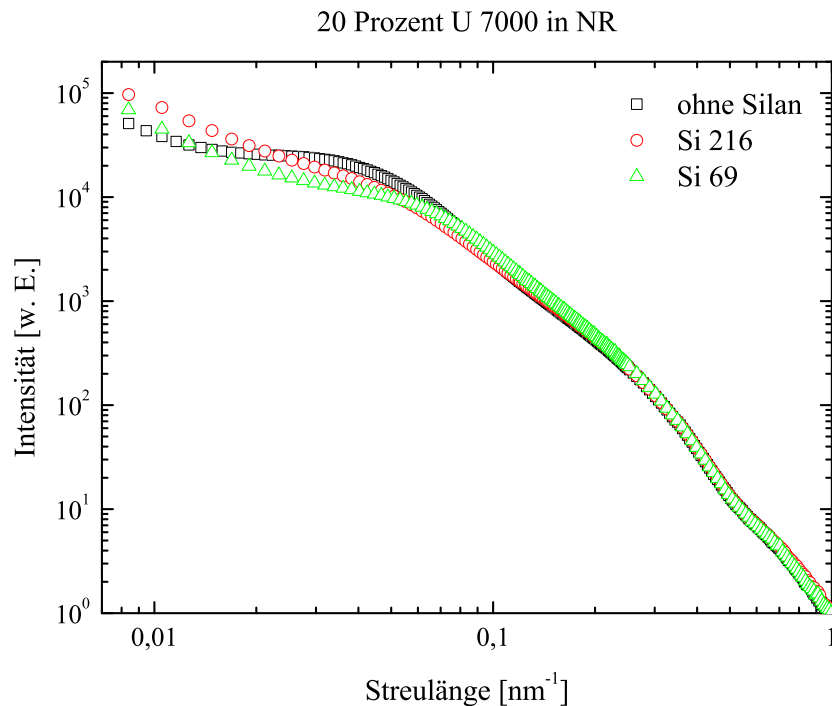


Abbildung 7.15: Vergleich der Intensitätswerte als Funktion der Streulänge für U 7000 in NR (20 Volumenprozent) für verschiedene Silane.

schiede erst bei kleinen Streulängen. Es scheint jedoch keine systematische Abhängigkeit von der Silanisierung zu geben.

Besser geeignet für einen Überblick ist ein Vergleich der Strukturgrößen, welche mit der Modellfunktion (6.4) bestimmt wurden. Hierzu fasst Tabelle 7.1 die mittleren Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle$, die mittleren oberflächen- $\langle d_s \rangle$ und die mittleren massenfraktalen $\langle d_m \rangle$ Dimensionen für die einzelnen Probenserien zusammen. Erkennbar ist, dass sich die Werte nicht unterscheiden.

Ergänzend sei erwähnt, dass die ermittelten Durchmesser der Primärteilchen im Rahmen des Fehlers dem Wert $a = (17 \pm 3)$ nm entsprechen, welcher aus den Streuexperimenten an der Kieselsäure vor dem Einmischen in Kautschuk erhalten wurde. Auch die oberflächenfraktalen Dimensionen sind identisch.

Abschließend ist in Abbildung 7.16 ein Vergleich der Streumassendurchmesser gezeigt. Demnach besitzen im Mittel die Agglomerate der Silica bei Vorhandensein von Silanen einen kleineren Streumassendurchmesser. Jedoch sind keine signifikanten Unterschiede im Durchmesser

| Kieselsäure | Elastomer | Silan | $\langle a \rangle$ [nm] | $\langle d_s \rangle$ | $\langle d_m \rangle$ |
|-------------|-----------|------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| U 7000 | NR | ohne Silan | 20 | 2,3 | 2,5 |
| U 7000 | NR | Si 216 | 20 | 2,3 | 2,5 |
| U 7000 | NR | Si 69 | 20 | 2,3 | 2,6 |
| U 7000 | NBR | ohne Silan | 20 | 2,3 | 2,5 |

Tabelle 7.1: Mittlerer Durchmesser der Primärteilchen $\langle a \rangle$, mittlere oberflächen- $\langle d_s \rangle$ und mittlere massenfraktale $\langle d_m \rangle$ Dimension für die einzelnen Probenreihen.

bei Vorhandensein unterschiedlicher Silane erkennbar. Eine Variation der Polymermatrix besitzt im Rahmen der Fehler keinen Einfluss auf den Streumassendurchmesser der Agglomerate. Gemeinsam ist allen Proben, dass der Durchmesser der Agglomerate mit steigendem Volumenanteil abnimmt. Dies wurde ebenfalls bei VN 3 in SBR festgestellt, vgl. Kapitel 6. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 7.16 dargestellte Abnahme deutlich geringer ausfällt.

Auf einen Vergleich der Steigungen im zweiten massenfraktalen Bereich soll zunächst verzichtet werden. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass eine massenfraktale Dimension $d_m < 1$ im Rahmen der bisherigen Theorie nicht verständlich ist. In Kapitel 8 werden die Hintergründe erläutert.

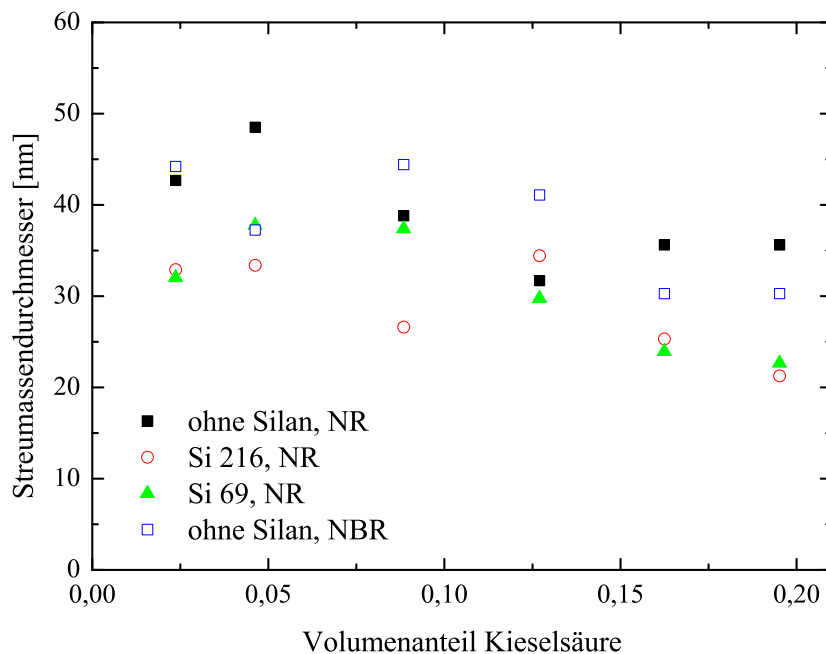


Abbildung 7.16: Vergleich der Streumassendurchmesser für U 7000 in NR als Funktion des Volumenanteils für verschiedene Silane.

7.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass alle Streukurven von U 7000 im Elastomer unabhängig vom Silan, vom Füllgrad und vom Volumenanteil der Silica verschiedene Gemeinsamkeiten aufweisen. Zunächst fällt auf, dass jede Kurve in drei Bereiche unterschiedlicher Steigung unterteilbar ist. Gemäß den Erwartungen unterscheiden sich für die verschiedenen Proben die Durchmesser der Primärteilchen und die oberflächenfraktalen Dimensionen nicht.

Die massenfraktale Dimension der Agglomerate ist unabhängig von den Bestandteilen der Mischungen. Dies ist überraschend, da einerseits die massenfraktalen Dimensionen der Agglomerate der Kieselsäure vor und nach dem Einmischen in Kautschuk deutlich unterschiedlich sind. Andererseits wurde die Abhängigkeit vom Medium, in dem die Kieselsäure dispergiert wird, und von der Einwirkungsdauer der äußeren Kräfte festgestellt [63, 116, 99]. Es kann daher angenommen werden, dass es bei den Agglomeraten im Kautschuk eine maximale massenfraktale Dimension gibt, die nicht überschritten werden kann. Diese Vermutung wird gestützt von Ergebnissen aus Experimenten an Kieselsäurepulver [99]. Die Probe wurde vorher für eine bestimmte Zeit äußeren mechanischen Kräften ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass nach einer gewissen Zeit keine Änderung der massenfraktalen Dimension mehr auftritt. Der gefundene Wert für die massenfraktale Dimension der Agglomerate in der Mischung betrug im Rahmen des Fehlers $d_m = 2,5$. Er ist identisch mit dem, den Tolman et al. aus Simulationen, denen ein Modell der diffusionskontrollierten Partikel-Cluster-Agglomeration zugrunde liegt, erhalten haben [111]. Jedoch sei darauf hingewiesen, dass die Identität der Werte nur auf ähnliche Strukturen hindeutet. Aus den durchgeführten Experimenten ist kein Rückschluss auf die Art der Agglomeration möglich.

Der Streumassendurchmesser der Agglomerate nimmt für alle Probenserien mit steigendem Füllgrad ab. Vergleicht man die Streumassendurchmesser der Agglomerate der Proben U 7000 in NR mit denen der Proben U 7000 in NBR, so fällt auf, dass diese im Rahmen des Fehlers gleich sind. Dieses Resultat ist unerwartet, da die polaren Ketten von NBR beim Einmischvorgang stärker mit der Füllstoffoberfläche wechselwirken sollten als die von NR [101]. Das Ergebnis kann somit bereits als erster Hinweis gewertet werden, dass die Wechselwirkung der Kautschukmatrix mit der Füllstoffoberfläche nur einen geringen Einfluss auf die Agglomeratgröße besitzt. Ein Vergleich der Streumassendurchmesser der silanisierten Proben mit den Mischungen ohne Silan ist nur indirekt möglich. Dies begründet sich durch die Herstellung nach dem Standardverfahren. Dieses sieht vor, dass bei Proben ohne Silan die gesamte Mischzeit 11 Minuten, mit Si 216 17 Minuten und mit Si 69 13 Minuten beträgt [50]. Dementsprechend sind die kleineren Streumassenradien bei den Proben mit Silan durch die Verlängerung der Mischzeit begründbar. Jedoch unterscheiden sich die Streumassendurchmesser bei den Proben

mit Si 69 und mit Si 216 im Rahmen der Fehler nicht. Daher kann vermutet werden, dass ab einer bestimmten Mischdauer eine minimale Größe erreicht ist. Der Streumassendurchmesser würde damit auch bei noch längerer Mischzeit nicht mehr kleiner.

Kapitel 8

Anisotrope Strukturen

In diesem Abschnitt sollen zunächst anhand einfacher Beispiele die Änderungen im Streudiagramm aufgrund einer externen Deformation verfolgt werden. Zusätzlich wird untersucht, inwieweit bereits in ungedehnten Proben eine Orientierung vorhanden ist. Ergänzend werden vorhandene Ergebnisse aus der Literatur zusammengefasst. Die somit gewonnenen Informationen dienen anschließend der Ableitung eines Modells, das die Analyse der Streudiagramme von orientierten Agglomeraten ermöglicht. Die systematische Untersuchung von experimentellen, asymmetrischen Streudiagrammen ist in Abschnitt 8.3 zu finden.

8.1 Ausgewählte Beispiele

8.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 8.1 zeigt die Resultate von Streuexperimenten an kieselsäuregefülltem Silikongummi (PDMS). Aufgetragen ist die Intensität als Funktion der Streulängen q_y und q_z in der Konturdarstellung. Die Diagramme in der rechten (SAXS) und in der linken Spalte (USAXS) unterscheiden sich im Streulängenbereich. Variiert wird der Dehngrad von $\Lambda = 1$ in der obersten bis zu $\Lambda = 3$ in der untersten Reihe. Bei der undeformierten Probe finden sich radialsymmetrische Muster. Diese Aussage trifft, abgesehen vom höchsten Dehngrad, für alle Bilder der rechten Hälfte zu. Im Gegensatz hierzu weisen die Diagramme auf der linken Seite eine Asymmetrie auf, die mit steigendem Dehngrad zunimmt. Beim höchsten Dehngrad deutet sich ein Übergang von der Ellipsenform zu einer rautenähnlichen Gestalt an. Im Folgenden sollen unter dem Begriff Asymmetrie alle Streudiagramme zusammengefasst werden, deren Höhenlinien bzgl. des Zentrums von der radialen Symmetrie abweichen.

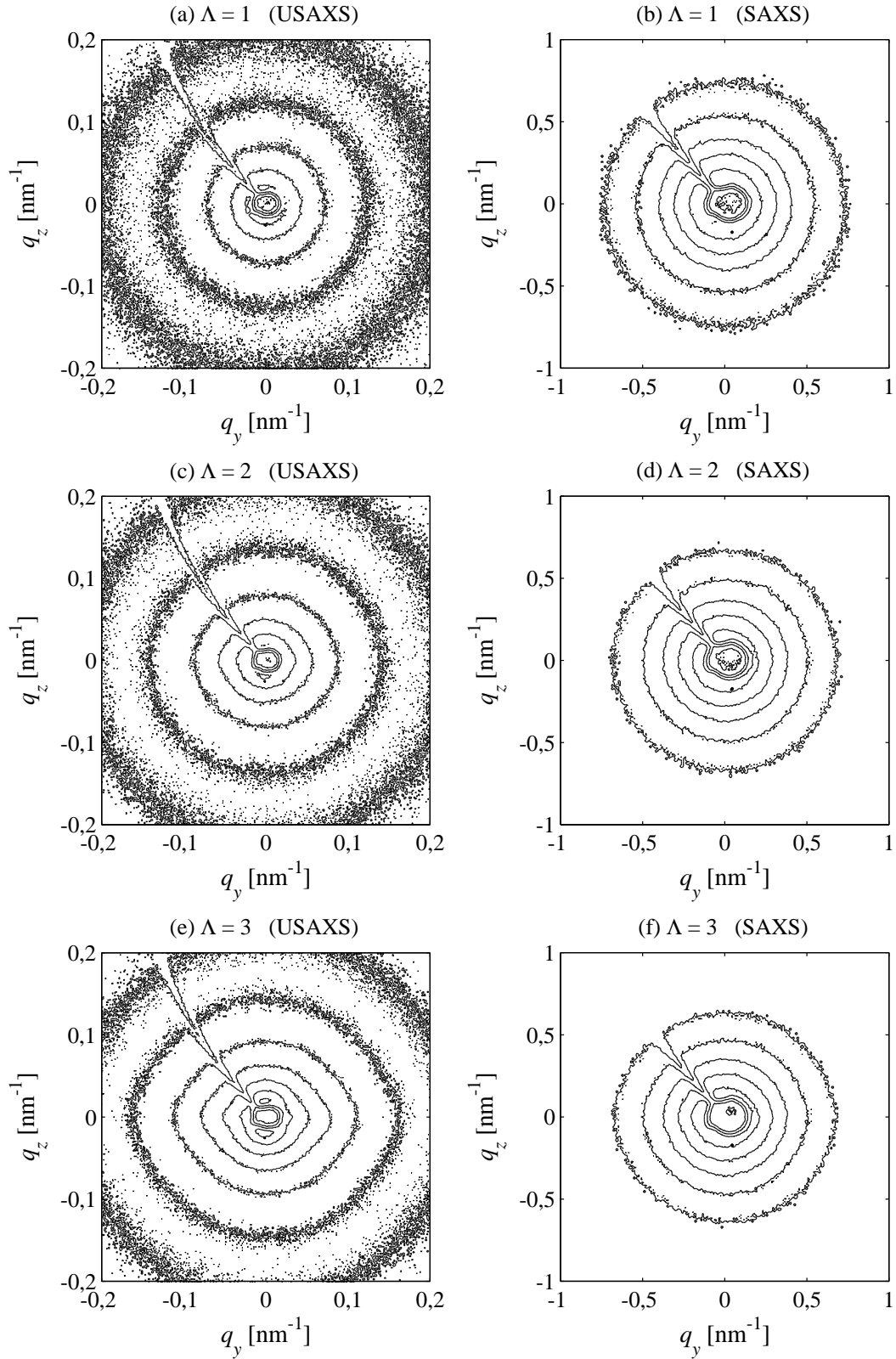


Abbildung 8.1: Zweidimensionale Streudiagramme von VN3 (17 Volumenprozent) in PDMS. Der Dehngrad variiert von $\Lambda = 1$ ((a) und (b)), über $\Lambda = 2$ ((c) und (d)), bis $\Lambda = 3$ ((e) und (f)). Die Bilder in der linken Spalte sind im USAXS, die in der rechten im SAXS aufgenommen.

Als weitere Beispiele sind in der Abbildung 8.2 die Ergebnisse von Streuexperimenten an U 7000, die in Verbindung mit Si 69 in NR eingemischt ist, dargestellt. Die linke Seite zeigt die

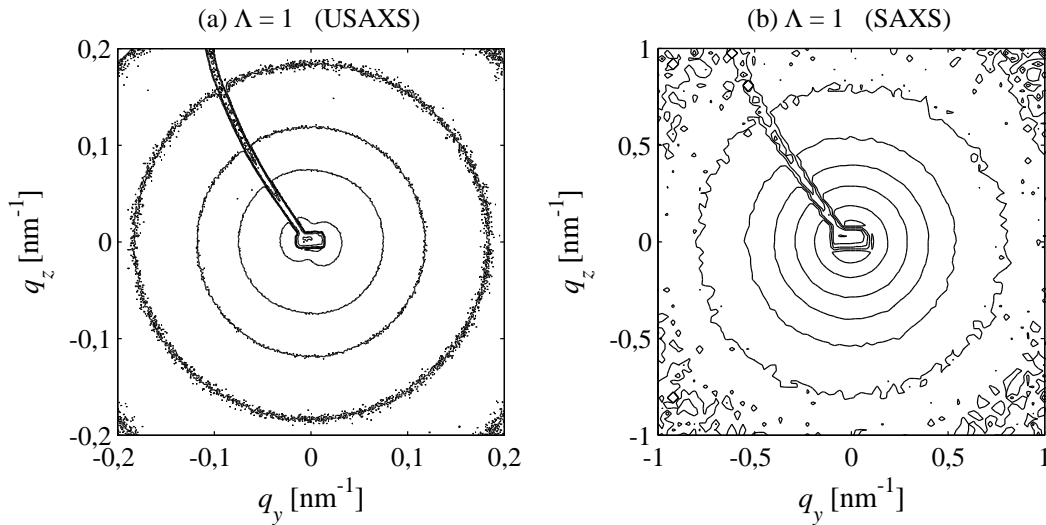


Abbildung 8.2: Zweidimensionale Streudiagramme von U 7000 (20 Volumenprozent) in NR. Zusätzlich wurde der Probe Si 69 beigemischt. Gezeigt sind die Bilder im (a) USAXS- und im (b) SAXS-Bereich.

Konturdarstellung für den USAXS-, die rechte Hälfte für den SAXS-Bereich. Beide Aufnahmen wurden an einer ungedehnten Probe angefertigt. Das rechte Diagramm ist radialsymmetrisch. Für große Streulängen trifft dies auch auf das Diagramm der linken Seite zu. Allerdings zeigt sich bei sehr kleinen Streulängen eine Kontur, die in der Literatur als Schmetterlingsmuster bekannt geworden ist [80].

8.1.2 Ergebnisse aus der Literatur

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die wesentlichen Ergebnisse aus der Literatur gegeben werden. Ehrburger-Dolle et al. haben Streuexperimente an pyrogenen Kieselsäuren bzw. an Carbon Black im Elastomer sowohl für die ungedehnten als auch für die gedehnten Proben durchgeführt [30, 32, 31]. Bereits die Streubilder der ungedehnten Mischungen weisen eine Ellipsenform oder ein Schmetterlingsmuster auf. Durch Dehnen dieser Proben kann ein Schmetterlingsmuster resultieren, das entweder senkrecht oder parallel zur Deformationsachse orientiert ist. Dieses Verhalten wurde bereits früher bei Streuexperimenten an Polymerketten gefunden, vgl. Ref. [6] und die dortigen Literaturangaben. Bastide et al. [6] glauben, dass diese komplizierten Formen eng verknüpft sind mit in der Probe vorhandenen Heterogenitäten. Oberdisse et al. haben mittels Monte Carlo Simulationen isotrope Cluster generiert, welche

sie dann deformieren [79]. In den daraus berechneten Streudiagrammen finden sie beim Dehnen zunächst ellipsenförmige, beim weiteren Verstrecken bananenförmige und anschließend Vierpunkt-Muster. Eine rautenähnliche Form wurde bisher lediglich bei Streuexperimenten zur Untersuchung der Struktur von gestreckten polymeren Ketten gefunden [5, 93, 105, 106, 112]. Auch bei dem zuletzt angeführten Muster wird als Ursache eine in der Probe vorhandene Heterogenität vermutet [92]. Bislang findet sich in der Literatur kein analytisch berechneter Strukturfaktor, der eine Erklärung der Streubilder von den orientierten Agglomeraten der Kieselsäure ermöglicht.

8.1.3 Erste Folgerungen

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Streudiagramme der gezeigten ungedehnten Proben sind häufig radialsymmetrisch. Aus der Auswertung der Schnittbilder können damit mit der Modellfunktion für isotrope Strukturen von Teixeira [108] und dem Bausteinfaktor von Beaucage [12] alle interessierenden Parameter ermittelt werden. Derartige Auswertungen finden sich in Kapitel 7. Betrachtet man die Streubilder der gedehnten Proben, so findet sich bei größeren Streulängen (SAXS) keine Asymmetrie. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 3 können in diesem Bereich die Primärteilchen untersucht werden. Aufgrund ihrer Zusammensetzung ist nicht zu erwarten, dass diese Bausteine ihre Form durch den Deformationsvorgang ändern, vgl. Kapitel 2. Allerdings könnte eine Orientierung von nicht kugelsymmetrischen Primärteilchen in Deformationsrichtung zu einem asymmetrischen Streudiagramm führen. Dies kann jedoch infolge der gezeigten Ergebnisse ausgeschlossen werden. Diese Erkenntnis ist äußerst wichtig für die geplante Modellierung. Man kann daher im Folgenden annehmen, dass die Bausteine der Agglomerate durch harte Kugeln mit Radius r und oberflächenfraktaler Dimension d_s repräsentierbar sind. Einerseits wird dadurch die folgende Rechnung stark vereinfacht und andererseits bestätigen die Streubilder der gedehnten Probe die bisherige Modellierung der Bausteine durch Kugeln. In den Konturdarstellungen zeigt sich eine Asymmetrie erst bei kleinen Streulängen. Die zugehörige Längenskala entspricht der der Kieselsäurecluster. Aus der Form kann geschlossen werden, dass sich die Agglomerate entlang der Deformationsrichtung orientieren [49]. Weiterhin finden sich Schmetterlingsmuster. Es ist jedoch bisher ungeklärt, ob es möglich ist, eine derartige Form allein durch den Deformationsvorgang zu erzeugen. Bislang sind solche Muster nur dann gefunden worden, wenn bereits die ungedehnte Probe anisotrop war.

Ziel der Ausführungen im nächsten Abschnitt ist es, eine Modellfunktion für anisotrope Kieselsäurecluster abzuleiten. Um die Anzahl der experimentellen Parameter zu reduzieren, wird dabei angenommen, dass die Kieselsäure im ungedehnten Elastomer keine Orientierung aufweist.

Außerdem beschränkt sich die Modellierung nach dem bisher Gesagten auf die Berechnung des Strukturfaktors.

8.2 Modellfunktion einer anisotropen Struktur

Die Zielsetzung der folgenden Ausführungen ist eine Erweiterung der Ableitung des Strukturfaktors von Teixeira [108] auf selbstaffine Fraktale. Daher muss gemäß den Ausführungen in Kapitel 3

$$S = 1 + \int_{\mathbb{R}^3} g(\mathbf{r}) \cdot K(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) dV \quad (8.1)$$

berechnet werden. S ist der auf die Anzahl der Bausteine N normierte Strukturfaktor. $g(\mathbf{r})$ ist die Korrelationsfunktion und $K(\mathbf{r})$ die Gestaltfunktion des Agglomerats. Zur Berechnung von $g(\mathbf{r})$ soll zunächst die Verbindung zur Mathematik der Fraktale hergestellt werden. Die weiteren Ableitungen erfolgen danach in einem an die Symmetrie angepassten Koordinatensystem.

8.2.1 Grundlegende Definitionen

Die Basis der folgenden Ausführungen bildet die Theorie der Fraktale, die in Kapitel 4 vorgestellt wurde. Demzufolge ist ein kugelsymmetrisches Agglomerat durch ein selbstähnliches Fraktal modellierbar und es gilt:

$$N = \left(\frac{r}{r_0} \right)^{d_m}. \quad (8.2)$$

Darin bezeichnen N die Anzahl der Bausteine im Agglomerat, r_0 den Bausteinradius, r den Radius des Agglomerats und d_m die massenfraktale Dimension.

Als Modell für einen anisotropen Kieselsäurecluster wird im Folgenden ein selbstaffines Fraktal dienen. Es soll Rotationssymmetrie um die Hauptachse (= lange Achse) besitzen. Dies begründet sich durch den Dehnvorgang, der entlang einer ausgewählten Richtung erfolgt. Per Definition soll diese Richtung parallel zur Hauptachse des Ellipsoids sein. Da die betrachteten Kieselsäureagglomerate in ein Elastomer eingebettet sind, wirken ebenfalls Kräfte senkrecht zur Deformationsrichtung. Ist das System zu Beginn vollständig isotrop, wirken alle Kräfte (senkrecht zur Auslenkungsrichtung) in gleicher Weise. Es ist also davon auszugehen, dass der gestreckte Cluster rotationssymmetrisch um die Deformationsachse ist. Wie im letzten Abschnitt durch die experimentellen Ergebnisse untermauert, ändert sich die Form der Bausteine nicht. Sie werden daher weiterhin durch Kugeln mit Radius r_0 modelliert. Unter dieser Voraussetzung folgt für

die Anzahl N der Bausteine im Cluster [94]:

$$N = \left(\frac{(b^2 \cdot c)^{1/3}}{r_0} \right)^d. \quad (8.3)$$

Dabei ist c die halbe Länge der Hauptachse und b die halbe Länge der Nebenachsen. d ist die massenfraktale Dimension. Im Spezialfall $a = b = r$ und $d = d_m$ geht das anisotrope Objekt in ein selbstähnliches Objekt über.

Erste Folgerungen

Im Folgenden soll angenommen werden, dass ein anisotropes Fraktal durch uniaxiale Deformation aus einem isotropen erzeugt wird. Zwischen den Primärteilchen soll eine gedachte attraktive Wechselwirkung existieren, wodurch jeder Baustein auch nach der Dehnung immer mindestens eine Kontaktstelle zu einem anderen aufweist. Diese Bedingung stellt sicher, dass der Cluster während der äußeren Krafteinwirkung nicht auseinander bricht. Diese Annahmen erleichtern die folgenden Betrachtungen. Ein Auseinanderbrechen des Agglomerats und die Konsequenzen für das Streudiagramm werden später einbezogen.

Aus den Voraussetzungen folgt notwendigerweise die Konstanz der Anzahl der Primärteilchen N im Cluster. Somit ergibt sich durch Gleichsetzen der Definitionsgleichungen (8.2) und (8.3):

$$d = d_m \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \frac{\log(\lambda_b^2 \lambda_c)}{\log(r/r_0)}}. \quad (8.4)$$

Dabei wurden die mikroskopischen Dehngrade $\lambda_c = c/r$ und $\lambda_b = b/r$ eingeführt. Das Verhältnis r/r_0 und die massenfraktale Dimension d_m seien vorgegeben. Damit ist d nur eine Funktion der beiden Dehngrade, und die Auswirkungen des Verstreckens auf die massenfraktale Dimension d können abgeschätzt werden. Denkbar sind zwei Szenarien:

1. Das Volumen des Ellipsoids bleibt bei der Deformation konstant. Also gilt $\lambda_b^2 \lambda_c = 1$. Dies ist vorstellbar, da die Kräfte, welche auf die Agglomerate einwirken, durch das Polymer eingeprägt werden. Bei Elastomeren gilt die Volumenkonstanz bei der Deformation in hervorragender Näherung. Somit ergibt sich aus der letzten Gleichung $d = d_m$, unabhängig vom Dehngrad.
2. Das Volumen des Ellipsoids ist nicht konstant. Je nach Konstellation kann dann die massenfraktale Dimension mit steigendem Dehngrad zu- oder abnehmen.

Um die Aussage des zweiten Punktes zu veranschaulichen, kann von der folgenden einfachen Überlegung ausgegangen werden. Sei das Volumen bis auf eine kleine Störung δ konstant:

$$\lambda_b^2 \lambda_c = 1 + \delta, \quad (8.5)$$

und δ sei nur von λ_c abhängig. Damit ergibt sich als einfachst möglicher Ansatz:

$$\delta(\lambda_c) = \delta_0 (\lambda_c - 1). \quad (8.6)$$

Hierbei lassen sich drei Fälle unterscheiden, die in Abbildung 8.3 für ausgewählte Werte von δ_0 ($r/r_0 = 10$) veranschaulicht sind:

1. Für $\delta_0 = 0$ ist das Volumen konstant, d. h. $d = d_m$.
2. Für $\delta_0 > 0$ nimmt d mit steigendem λ_c ab.
3. Für $\delta_0 < 0$ wächst d mit größer werdenden λ_c ¹.

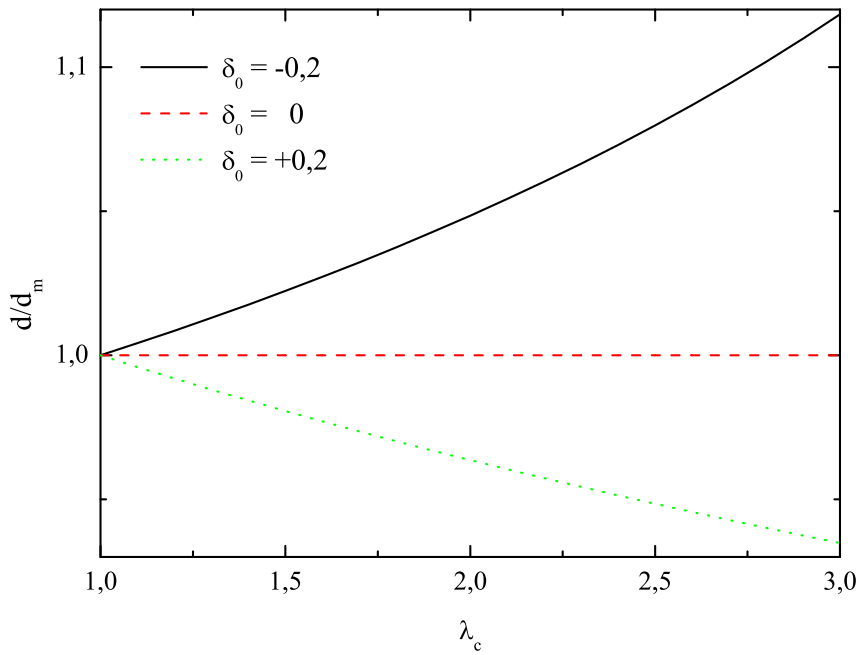


Abbildung 8.3: d/d_m in Abhängigkeit vom Dehngrad λ_c .

¹Für $\delta_0 < 0$ ergibt sich rein rechnerisch für $\delta_0 = -1/(\lambda_c - 1)$ eine Divergenz von Gleichung (8.4). Dies widerspricht jedoch der Annahme einer kleinen Volumenänderung und wird daher nicht weiter diskutiert.

8.2.2 Koordinatensystem

Die äußere Form des gestreckten Clusters sei die eines Ellipsoids. Abbildung 8.4 veranschaulicht die Geometrie des Streuexperiments an diesem Objekt. Darin bezeichnen x , y und z die Koordinaten im Orts- und q_x , q_y und q_z die Koordinaten im reziproken Raum. Die x - und die

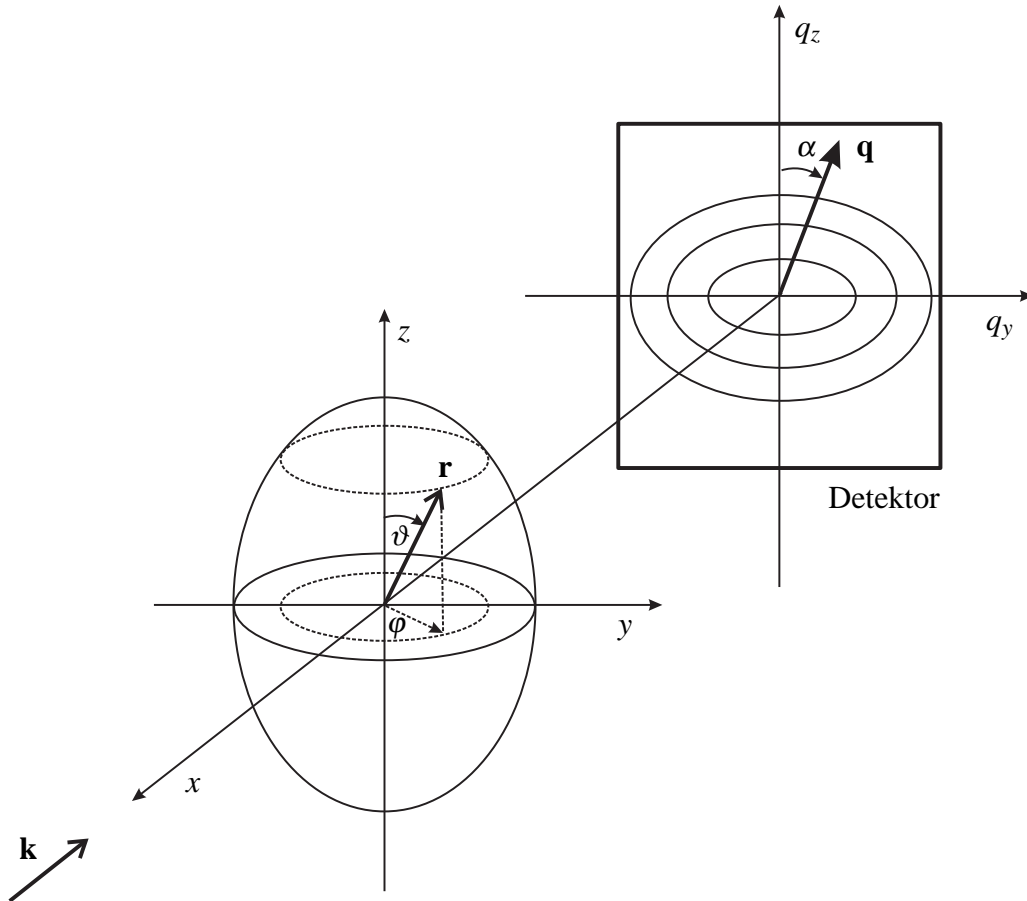


Abbildung 8.4: Verwendete Koordinatensysteme: x, y und z sind kartesische, ϑ und ϕ sind die durch Gleichung (8.7) definierten Koordinaten des Laborsystems. Die z -Achse ist parallel zur Deformationsachse. q_y und q_z bezeichnen die Achsen im reziproken Raum.

(nicht eingezeichnete) q_x -Achse seien parallel zum einfallenden Wellenvektor \mathbf{k} . Die folgenden Berechnungen gehen von der Registrierung der gestreuten Welle durch einen ebenen Detektor aus. α bezeichnet den Winkel zwischen der Richtung der äußeren Krafteinwirkung und dem Streuvektor \mathbf{q} . Die Länge der parallel zur Kraftrichtung orientierten Achse des Ellipsoids sei $2c$. Aufgrund der Symmetrie des Problems sind die Abmessungen der Achsen des Ellipsoids in x - und y -Richtung gleich $2b$. Es gilt $q_y \propto 1/y$ und $q_z \propto 1/z$. Dementsprechend wird auf dem Detektor ein Ellipsenmuster registriert. Der Ortsvektor \mathbf{r} sei definiert durch die folgende Trans-

formation [76]:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_b \cdot r \cdot \sin \vartheta \cos \varphi \\ \lambda_b \cdot r \cdot \sin \vartheta \sin \varphi \\ \lambda_c \cdot r \cdot \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (8.7)$$

Mit den Winkeln ϑ und φ zwischen den Achsen des kartesischen Koordinatensystems und dem Ortsvektor \mathbf{r} , r , ϑ und φ sind auf die folgenden Werte eingeschränkt:

$$0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \vartheta \leq \pi \quad \text{und} \quad 0 \leq \varphi < 2\pi. \quad (8.8)$$

In Gleichung (8.7) ist $b = \lambda_b \cdot r$ und $c = \lambda_c \cdot r$, mit den dimensionslosen Konstanten λ_b und λ_c . b und c sind die Halbachsen des Ellipsoids. Für $\lambda_b = \lambda_c = 1$ geht das gewählte Koordinatensystem in Kugelkoordinaten über. Es ist ersichtlich, dass es sich bei dem gewählten Koordinatensystem um Kugelkoordinaten handelt, die in x -, y -Richtung um den konstanten Faktor λ_b und in z -Richtung um den konstanten Faktor λ_c gestreckt sind. Anschaulich gesprochen wird eine gedachte Kugel mit Radius r deformiert, so dass ein Ellipsoid mit den Halbachsen b und c resultiert. Die folgenden Ableitungen werden in dem durch Gleichung (8.7) definierten Koordinatensystem durchgeführt. Für den Strukturfaktor in Gleichung (8.1) ist das Volumenelement dV notwendig [76]:

$$dV = \lambda_a \lambda_b \lambda_c r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta dr. \quad (8.9)$$

Die Zweckmäßigkeit der Koordinaten lässt sich sofort bei der Berechnung des Volumens eines Ellipsoids erkennen:

$$\begin{aligned} V &= \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{4}{3} \pi (\lambda_b R)^2 \cdot (\lambda_c R) \\ &= \frac{4}{3} \pi b^2 c. \end{aligned} \quad (8.10)$$

8.2.3 Berechnung der Korrelationsfunktion

Im Folgenden soll $g(\mathbf{r})$ in dem durch Gleichung (8.7) eingeführten Koordinatensystem hergeleitet werden. Ausgangspunkt ist Gleichung (8.3):

$$\begin{aligned} N &= \left(\frac{[(\lambda_b r)^2 \cdot (\lambda_c r)]^{1/3}}{r_0} \right)^d \\ &= (\lambda_b^2 \lambda_c)^{d/3} \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^d \end{aligned} \quad (8.11)$$

Bei festem λ_b und festem λ_c ist also N nur eine Funktion von r . Für den weiteren Verlauf wird die differentielle Form von Gleichung (8.11) benötigt:

$$\frac{dN}{dr} = d \cdot \frac{(\lambda_b^2 \lambda_c)^{d/3}}{r_0^d} \cdot r^{d-1}. \quad (8.12)$$

Mit Hilfe der Definition von $g(\mathbf{r})$, also der Anzahl N an Teilchen im Volumen V , lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned} N &= \int_V g(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi g(\mathbf{r}) \\ &= 4\pi \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr r^2 g(r). \end{aligned} \quad (8.13)$$

Dabei wurde im letzten Schritt ausgenutzt, dass N gemäß Gleichung (8.11) im gewählten Koordinatensystem nur von r abhängt. Die letzte Gleichung schreibt sich in differentieller Form:

$$dN = 4\pi \lambda_b^2 \lambda_c r^2 g(r) dr. \quad (8.14)$$

Mit Gleichung (8.12) und Gleichung (8.14) ergibt sich somit:

$$g(r) = d \cdot \frac{(\lambda_b^2 \lambda_c)^{d/3-1}}{4\pi r_0^d} \cdot r^{d-3}. \quad (8.15)$$

Dies ist die Korrelationsfunktion für ein selbstaffines Fraktal in den Koordinaten die durch Gleichung (8.7) eingeführt wurden.

8.2.4 Gestaltfunktion

Eine analytische Berechnung der Gestaltfunktion $K(\mathbf{r})$ ist bereits für den isotropen Fall nicht möglich [108]. Durch die folgenden Ausführungen soll eine möglichst einfache Gestaltfunktion für die Streuung an anisotropen Clustern motiviert werden, die eine analytische Berechnung des Strukturfaktors ermöglicht. Natürlich soll im Grenzfall $\lambda_b = \lambda_c = 1$ der bekannte Ausdruck für selbstähnliche Fraktale resultieren. Als wichtiges Kriterium der Auswahl von $K(\mathbf{r})$ wird gefordert, dass die integralen Eigenschaften der wahren Gestaltfunktion möglichst gut angenähert werden:

$$V \propto \int_{\mathbb{R}^3} K(\mathbf{r}, \xi) dV.$$

Folgender Ansatz erscheint sinnvoll für die Wahl von $K(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} K(x, y, z, \xi_a, \xi_b, \xi_c) &= \exp \left(-\sqrt{\frac{x^2}{\xi_a^2} + \frac{y^2}{\xi_b^2} + \frac{z^2}{\xi_c^2}} \right) \\ &= \exp \left(-\sqrt{\frac{x^2 + y^2}{\xi_b^2} + \frac{z^2}{\xi_c^2}} \right). \end{aligned} \quad (8.16)$$

$2\xi_a$, $2\xi_b$ und $2\xi_c$ sind die Längen der Halbachsen eines beliebigen Ellipsoids. Dabei kennzeichnen die Indizes a , b und c die Längen der Achsen in x -, y - und z -Richtung. Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, dass der zu betrachtende Cluster rotationssymmetrisch bezüglich der z -Achse ist. Entsprechend der Wahl der Orientierung des Ellipsoids ist dann $\xi_a = \xi_b$. Gilt zusätzlich $\xi_b = \xi_c$, so ist $|\mathbf{r}| = |(x, y, z)| = r$ und daher $f = \exp(-r/\xi)$. Dies ist die Gestaltfunktion für selbstähnliche Fraktale von Teixeira [108].

Mit der Transformation (8.7) lautet Gleichung (8.16):

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_b^2 r^2 \sin^2 \vartheta}{\xi_b^2} + \frac{\lambda_c^2 r^2 \cos^2 \vartheta}{\xi_c^2}}\right) \\ &= \exp\left(-\sqrt{\frac{\lambda_b^2 r^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda_b^2 \xi^2} + \frac{\lambda_c^2 r^2 \cos^2 \vartheta}{\lambda_c^2 \xi^2}}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right). \end{aligned} \quad (8.17)$$

Dabei wurde verwendet, dass aufgrund der Definition $\xi_b = \lambda_b \xi$ und $\xi_c = \lambda_c \xi$ gelten muss. Im gewählten Koordinatensystem besitzt K also exponentielle Form und ist nur von r abhängig.

Das Integral über Gleichung (8.17) ist:

$$\begin{aligned} V &= \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \int_0^\pi d\vartheta \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= 4\pi \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \\ &= 6 \frac{4\pi}{3} \xi_b^2 \xi_c. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Dies ist bis auf einen konstanten Vorfaktor das Volumen eines Rotationsellipsoids.

8.2.5 Phasenfaktor

Zur Berechnung des Strukturfaktors (8.1) wird der Phasenfaktor $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ benötigt. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit soll \mathbf{q} in der y - z -Ebene liegen, daher gilt [114]:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ q \cdot \sin \alpha \\ q \cdot \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (8.19)$$

mit $q = |\mathbf{q}|$. Wie aus Abbildung 8.4 deutlich wird, orientiert sich die Wahl von \mathbf{q} an den experimentellen Vorgaben, da alle Experimente an einem zweidimensionalen Detektor durchgeführt wurden. \mathbf{r} ist bereits durch Gleichung (8.7) definiert. Damit ergibt sich:

$$\mathbf{q}\mathbf{r} = qr \cdot (\lambda_b \sin \vartheta \sin \varphi \sin \alpha + \lambda_c \cos \vartheta \cos \alpha). \quad (8.20)$$

8.2.6 Berechnung und Veranschaulichung des Strukturfaktors

Mit Hilfe der Korrelationsfunktion und des Phasenfaktors kann geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 S &= 1 + \int_V dV K(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \\
 &= 1 + 4\pi \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr K(r) g(r) r^2 \frac{\sin\left(qr \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha}\right)}{qr \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha}}.
 \end{aligned} \tag{8.21}$$

Mit der Definition

$$\tilde{q} = q \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha} \tag{8.22}$$

ergibt sich der Strukturfaktor für die Streuung an einem selbstaffinen Fraktal zu:

$$S(q, \xi, r_0, d_m) = 1 + (\lambda_b^2 \lambda_c)^{\frac{d}{3}} \cdot \frac{\Gamma(d+1)}{(\tilde{q} r_0)^d} \left(1 + \frac{1}{(\tilde{q} \xi)^2}\right)^{\frac{1-d}{2}} \frac{\sin[(d-1) \arctan(\tilde{q} \xi)]}{(d-1)}. \tag{8.23}$$

$\Gamma(r)$ bezeichnet die Gammafunktion. Die Berechnung dieses Ergebnisses kann im Detail in Anhang A nachgelesen werden.

Graphische Veranschaulichung der Modellfunktion

Im Folgenden soll der Strukturfaktor anhand ausgewählter Beispiele veranschaulicht werden. Wegen einer möglichst einfachen Betrachtung soll $\lambda_b^2 \lambda_c = 1$ gelten. Aufgrund der Überlegungen in Abschnitt 8.2.1 gilt dann auch $d = d_m = \text{const.}$, d. h. d ist unabhängig von λ_b und λ_c . Für die Beispiele sei außerdem $r_0 = 10 \text{ nm}$, $\xi = 40 \text{ nm}$ und $d = 2,5$ vorgegeben und der Dehngrad λ_c variabel. In Abbildung 8.5 ist die Konturdarstellung des Strukturfaktors als Funktion der Streulängen q_y und q_z dargestellt. Für $\lambda_c = 1,00$ ist ein radialsymmetrisches Streubild erkennbar. Für $\lambda > 1,00$ wird es asymmetrisch. Diese Asymmetrie nimmt mit steigendem Dehngrad zu. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen gibt es zwei deutliche Unterschiede. Einerseits ist der Dehngrad, der für das erste Auftreten einer Asymmetrie im Streudiagramm notwendig ist, im Experiment viel größer als bei dem berechneten. Andererseits sind in den berechneten Diagrammen keine rautenähnlichen Muster vorhanden.

Jedoch wurde bisher nicht berücksichtigt, dass die Deformation der Polymermatrix auf mikroskopischer Ebene inhomogen ist [55]. Dies bedeutet, dass im verstreckten Elastomer einerseits Bereiche mit hoher Dehnung existieren und andererseits Gebiete, in denen keine Deformation vorhanden ist. Übertragen auf die Silicacluster sollen also Objekte existieren, die vollständig in Dehnrichtung orientiert sind $\lambda = \lambda_c > 1$ und gleichzeitig Gebilde, die keinerlei Orientierung aufweisen ($\lambda_c = 1$). Die hier verwendeten Grenzfälle entsprechen zwar nur in einfachster

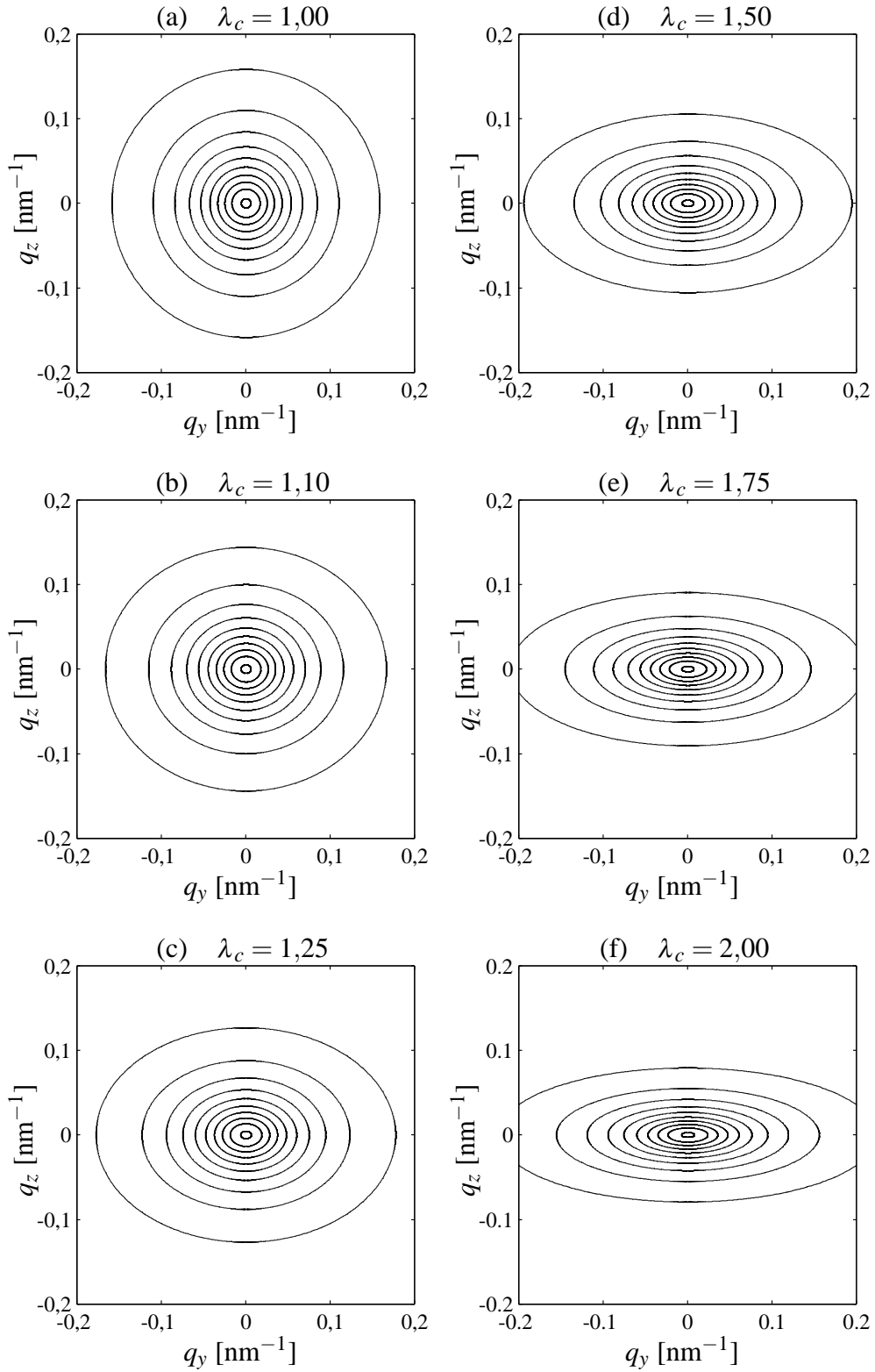


Abbildung 8.5: Graphische Veranschaulichung des Strukturfaktors für die Dehngrade $\lambda_c =$ (a) 1,00; (b) 1,10; (c) 1,25; (d) 1,50; (e) 1,75; (f) 2,00. Die Parameter Clustergröße $\xi = 40 \text{ nm}$ und massenfraktale Dimension $d = 2,5$ wurden für alle Dehngrade konstant belassen. Weiterhin gilt $\lambda_b = 1/\sqrt{\lambda_c}$.

Näherung der experimentellen Situation, allerdings vereinfachen sie die folgende Diskussion stark. Der Gesamtstrukturfaktor S ergibt sich daher durch gewichtete Addition der partiellen Strukturfaktoren:

$$S = w_a \cdot S_{\text{anisotrop}} + w_i \cdot S_{\text{isotrop}}. \quad (8.24)$$

$S_{\text{anisotrop}}$ und S_{isotrop} bezeichnen den anisotropen und den isotropen Strukturfaktor, die in beiden Fällen durch Gleichung (8.23) definiert sind. w_a und w_i sind die Anteile der anisotropen bzw. isotropen Cluster am Gesamtstrukturfaktor. Dabei gilt immer $w_a + w_i = 1$. Sind alle Agglomerate kugelsymmetrisch, so ist $w_i = 1$ und $w_a = 0$. Für das folgende Beispiel seien $r_0 = 10$ nm, $\xi = 40$ nm und $d = 2,5$ vorgegeben. In Abbildung 8.5 ist die Konturdarstellung des Strukturfaktors als Funktion der Streulängen q_y und q_z dargestellt. Für die Berechnung der Diagramme in der linken Spalte ist der Dehngrad $\lambda_c = 1,25$ und für die der rechten Seite ist $\lambda_c = 2,00$ fest vorgegeben. Variiert wird jeweils der Anteil von isotropem und anisotropem partiellen Strukturfaktor am Gesamtstrukturfaktor, also letztlich die Parameter w_i und w_a . Abbildung 8.6 (a) zeigt das Streudiagramm zu einer Struktur, die um $\lambda_c = 1,25$ gestreckt wurde. Im Gegensatz zum vergleichbaren Diagramm in Abbildung 8.5 ist nur eine sehr geringe Asymmetrie ausgebildet. Mit steigendem Anteil an anisotropen Fraktalen ((b) und (c)) nimmt die Asymmetrie systematisch zu. Betrachtet man nun die Streubilder, bei denen ein höherer Dehngrad vorgegeben wurde, so fällt unmittelbar auf, dass die Konturen von der einfachen Ellipsenform abweichen. Es zeigen sich rautenähnliche Muster. Abschließend kann noch der mikroskopische Dehngrad λ_c mit dem makroskopischen Verhältnis Λ verglichen werden. Es zeigt sich, dass bereits ein sehr kleines λ_c zu einem asymmetrischen Streudiagramm führt. Erst bei deutlich größerem Λ findet man ein entsprechendes Muster im Experiment.

Diskussion

Es wurde deutlich, dass die Orientierung der Agglomerate zu einem ellipsenförmigen Muster im Streudiagramm führt. Zudem konnte eine Abhängigkeit von der Dehngradverteilung aufgezeigt werden. Es sei jedoch angemerkt, dass die Ähnlichkeit von Abbildung 8.6 (e) zum Streubild in Abbildung 8.1 (e) wegen der im Beispiel gemachten Vereinfachungen erstaunlich ist. Ein Vergleich der beiden Beispiele aus Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 zeigt deutlich, dass die Asymmetrie im experimentellen Streudiagramm stark von vorhandenen Heterogenitäten beeinflusst wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die Unterschiede im makroskopischen Dehngrad Λ und im mikroskopischen Dehngrad λ_c aufgrund in der Probe vorhandener Inhomogenitäten erklären lassen. Letztlich kann festgestellt werden, dass mit der neu gefundenen Modellfunktion für anisotrope Strukturen die Erklärung der im Streubild auftretenden Muster möglich ist.

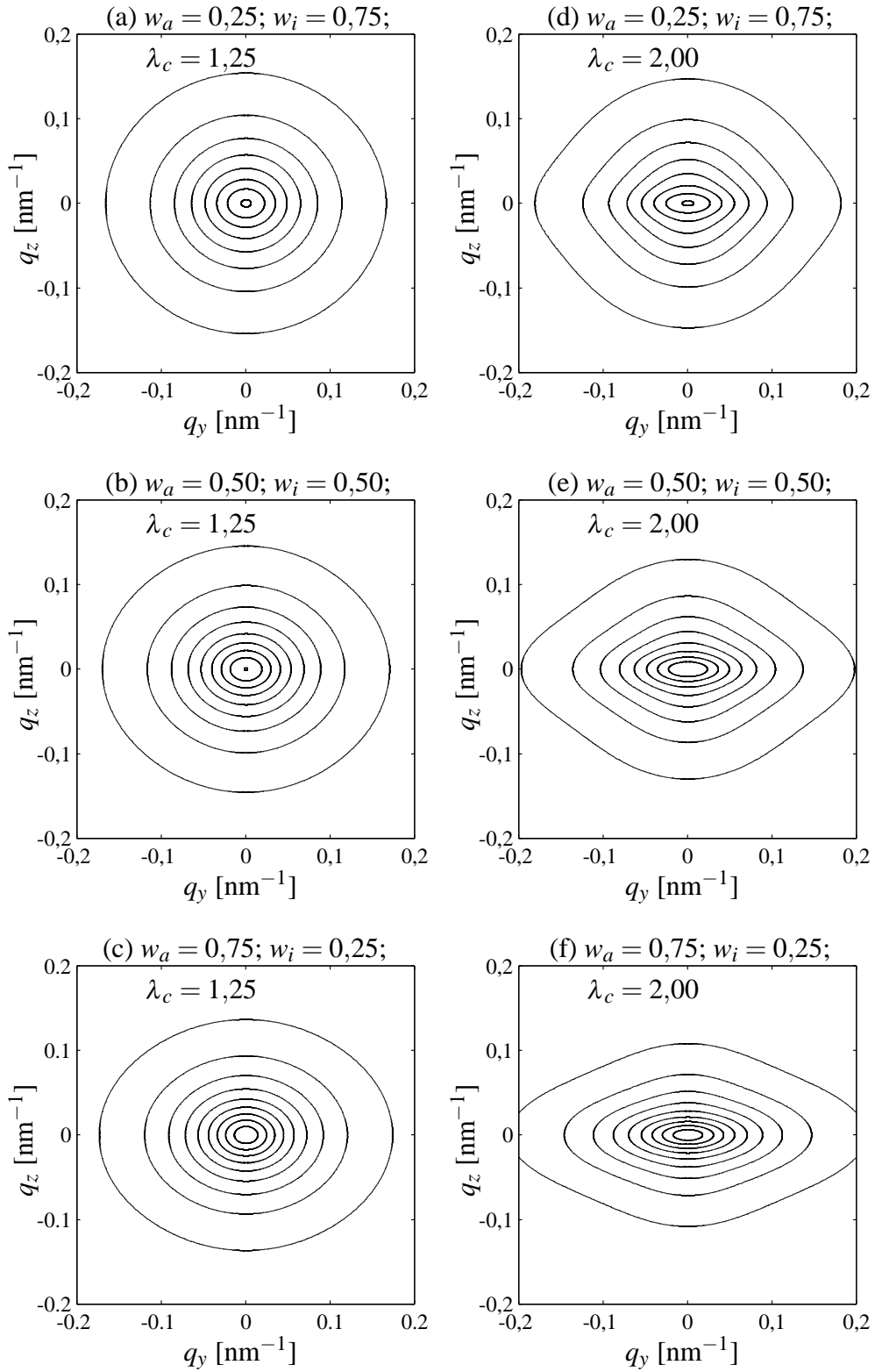


Abbildung 8.6: Graphische Veranschaulichung des Strukturfaktors mit anisotropem Anteil w_a und isotropen Anteil w_i . In der linken Spalte beträgt der Dehngrad $\lambda_c = 1,25$, in der rechten Hälfte ist $\lambda_c = 2,00$. Die Parameter Clustergröße $\xi = 40 \text{ nm}$ und massenfraktale Dimension $d = 2,5$ wurden für alle Dehngrade konstant belassen. Weiterhin gilt $\lambda_b = 1/\sqrt{\lambda_c}$.

8.3 Anisotrope Kieselsäurestrukturen

In Kapitel 7 wurden die Einflüsse vom Füllgrad der Silica, vom verwendeten Silan und vom Elastomer auf die Struktur der Agglomerate untersucht. Offen blieb bisher die Frage nach einer möglichen Orientierung der Agglomerate in der Mischung. Dies ist wichtig, da es einen Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften des gefüllten Elastomers und Richtung der äußeren Kraft gibt [78]. In den vorangegangenen Abschnitten wurde eine Verbindung zwischen der Struktur der Kieselsäurecluster und der Symmetrie des Streudiagramms hergestellt. Der folgende Abschnitt zeigt daher zunächst eine Untersuchung der Symmetrie der Streubilder bei ungedehnten Proben. Im Anschluss werden dann die Ergebnisse von Streuexperimenten an gedehnten Elastomerproben dargestellt.

8.3.1 Anisotropie in ungedehnten Proben

Abbildung 8.7 zeigt die Ergebnisse von Streuexperimenten an ungedehnten Systemen. Alle untersuchten Proben enthalten die Kieselsäure U 7000. Die Diagramme von der ersten bis zur dritten Zeile sind das Ergebnis von Streuexperimenten an der Mischung U 7000 in NR. Bei den Proben in Zeile 4 war U 7000 in NBR hinzugegeben. Während bei den Proben aus Zeile 2 Si 216 und zu denen aus Zeile 3 Si 69 hinzugefügt wurde, enthalten die Mischungen aus Zeile 1 und Zeile 4 kein Silan. Der Füllgrad der Proben variiert von 5 Volumenprozent (linke Spalte), 13 Volumenprozent (mittlere Spalte) bis zu 20 Volumenprozent (rechte Spalte). Gezeigt ist die Intensität in Abhängigkeit von den Streulängen q_y und q_z in der Konturdarstellung. Bereits im Beispiel in Abschnitt 8.1 wurde deutlich, dass bei den ungedehnten Proben die Streudiagramme erst bei sehr kleinen Streulängen asymmetrisch sind. Daher ist lediglich der Bereich $|q_i| \leq 0,1 \text{ nm}$ ($i = y, z$) abgebildet. In den Diagrammen der linken Spalten zeigen sich überwiegend symmetrische Konturen, unabhängig vom verwendeten Silan und unabhängig vom Elastomer. Es sei hinzugefügt, dass geringe Asymmetrien in der Nähe des Primärstrahlfängers, also bei sehr kleinen Streulängen, im Folgenden vernachlässigt werden sollen. Betrachtet man die Proben mit einem Volumenanteil an Kieselsäure von 13 Volumenprozent, so fallen Abweichungen von der Radialsymmetrie auf. Analysiert man im Speziellen die Bilder zu den Proben ohne Silan, jedoch mit unterschiedlicher Polymermatrix, d. h. Abbildung 8.7 (b) und (k), so sind die Konturen, abgesehen von denen bei kleinsten Streulängen, radialsymmetrisch. Deutliche Abweichungen von der Radialsymmetrie sind in Abbildung 8.7 (e) und (h) sichtbar. Also bei den Proben, in denen ein Silan beigemischt wurde. Viel stärker tritt die Asymmetrie in den Konturen der Streubilder in der rechten Spalte hervor. Unabhängig vom Silan und unabhängig vom verwendeten Polymer sind die resultierenden Streudiagramme asymmetrisch. Es sei

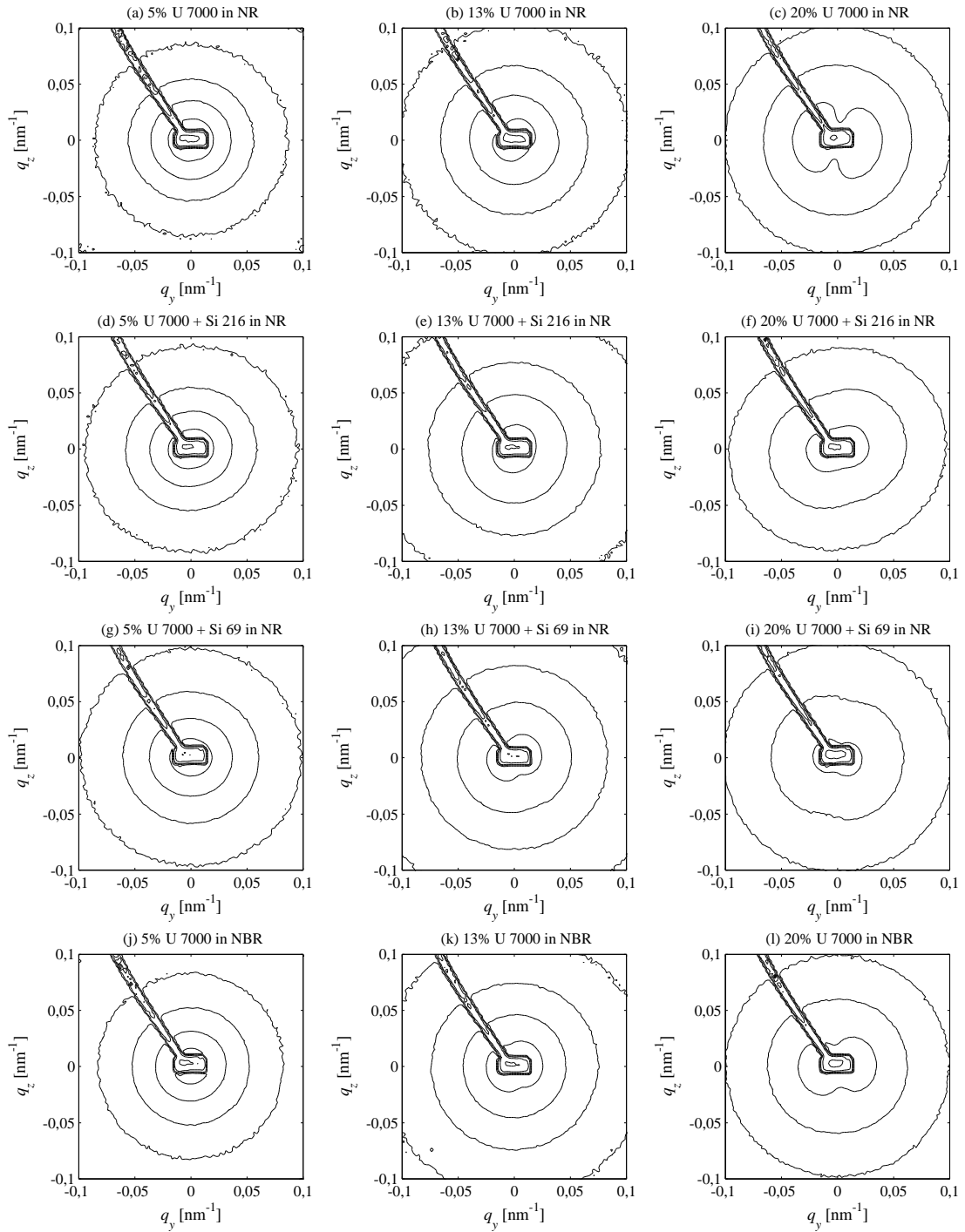


Abbildung 8.7: Zweidimensionale Streudiagramme ungedehnter Elastomerproben. Alle Proben enthalten die Kieselsäure U 7000. Von der linken Spalte zur rechten Spalte nimmt der Volumenanteil der Silica an der Mischung zu. (Linke Spalte 5 Prozent, mittlere Spalte 13 Prozent, rechte Spalte 20 Prozent). Bis auf die Proben, deren Streubilder in der letzten Reihe gezeigt sind, besteht die Polymermatrix aus NR. Für die Streudiagramme der Mischungen in der untersten Reihe wurde als Elastomer NBR verwendet. Die Mischungen zu den Diagrammen aus der ersten und aus der letzten Reihe enthalten kein Silan. Die Elastomere in der zweiten Reihe enthalten Si 216, die in der dritten Reihe Si 69.

jedoch auf einen entscheidenden Punkt hingewiesen: die Streubilder weisen erst bei mittleren $q_i \approx 0,05 \text{ nm}^{-1}$ und kleinen Streulängen $q_i \approx 0,02 \text{ nm}^{-1}$ eine Abweichung von der Radialsymmetrie auf. Gemäß Abbildung 6.4 entspricht dieses q_i einer Strukturgröße von mindestens 60 nm. Somit ist im Nachhinein die Auswertung der Streukurven in Kapitel 7 mit einem Modell, das auf einer Annahme der Streuung an isotropen Objekten basiert, gerechtfertigt. Werden zunächst die Konturen bei mittleren Streulängen betrachtet, so fällt auf, dass die Diagramme zu den Proben ohne Silan, Abbildung 8.7 (c) und (l), ein radialsymmetrisches Muster aufweisen. Die entsprechenden Bilder der Proben mit Silan besitzen eine elliptische Kontur, vgl. Abbildung 8.7 (f) und (i). Bei kleinen Streulängen zeigt sich in allen Diagrammen der rechten Spalte ein Schmetterlings-Muster, das bei den Diagrammen der Proben ohne Silan stärker ausgeprägt ist.

Diskussion der Ergebnisse

Im vorangegangenen Abschnitt wurde mit Hilfe der neu entwickelten Modellfunktion eine Verbindung zwischen dem Streubild und einem orientierten Agglomerat hergestellt. Damit kann aufgrund der ellipsenförmigen Muster in den Diagrammen in Abbildung 8.7 sofort geschlossen werden, dass auch in den ungedehnten Proben eine Vorzugsrichtung existiert. Das Fehlen eines rautenähnlichen Musters weist darauf hin, dass keine Inhomogenitäten in der Mischung auftreten. Das Schmetterlingsmuster ist in diesen Zusammenhang nicht verständlich. Vermutlich ist diese spezielle Form durch Überstrukturen, die in der Theorie nicht berücksichtigt wurden, erklärbar.

8.3.2 Dehnungsinduzierte Anisotropie

Im Folgenden sollen Strukturänderungen der Silica in gedehnten Elastomeren untersucht werden. Bei höheren Füllgraden ist, wie gerade gesehen, bereits in der ungedehnten Probe eine Vorzugsrichtung vorhanden, die sich einer dehnungsinduzierten Anisotropie überlagern würde [31, 32]. Eine Analyse der Streubilder soll daher nur für den Volumenanteil der Silica von 5 Volumenprozent erfolgen. Im Vordergrund steht die Abhängigkeit der Symmetrie des Streudiagramms vom äußeren Dehngrad Λ . Zudem soll der Einfluss des Elastomers und der Silanisierung untersucht werden.

Abbildung 8.8 und Abbildung 8.9 stellen die Resultate von Streuversuchen an U 7000 in NR und NBR dar. Gezeigt ist die Intensität in Abhängigkeit von q_y und q_z im Konturdiagramm. Variiert wird der Dehngrad von $\Lambda = 1$ bis $\Lambda = 5$. Wie in Abschnitt 8.1 demonstriert, ändert sich bei der Deformation nur der Bereich des Diagramms, der zu der Längenskala der Agglomerate gehört. Daher sind lediglich die Ergebnisse der Ultrakleinwinkelstreuexperimente gezeigt. Wie bereits erwartet sind alle Streudiagramme der unverstreckten Proben radialsymmetrisch. Mit steigendem Dehngrad der Probe erhalten die Konturen des Streubilds eine Ellipsenform. Dieses Muster ist für den höchsten Dehngrad am stärksten ausgeprägt. Vergleicht man die Proben mit unterschiedlicher Silanisierung bzw. mit verschiedenen Elastomeren bei jeweils gleichem Dehngrad, so fällt auf, dass die Streubilder keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. Mit anderen Worten, die Form der Kieselsäure im gedehnten Elastomer ist unabhängig von den Beimengungen in der Mischung und auch unabhängig vom verwendeten Kautschuk.

Diskussion der Ergebnisse

Aus Experimenten mit dem Elektronenmikroskop von Kölbl [66], vgl. Kapitel 2, ist bekannt, dass sich die Kieselsäureagglomerate entlang der Deformationsrichtung ausrichten können. Das Streuexperiment steht im Einklang mit diesem Ergebnis. Das Fehlen eines rautenähnlichen Musters im Diagramm belegt die Homogenität der Mischung.

Bei den Vergleich der Streubilder der gedehnten Proben zeigen sich erstaunlicherweise keine signifikanten Differenzen in den Diagrammen. Dies ist vor allem deswegen interessant, da bei Zug-Dehnungsexperimenten deutliche Unterschiede bei Variation des Silans gefunden wurden, vgl. Kapitel 2. Das gefundene Ergebnis lässt daher den Schluss zu, dass die Struktur des Agglomerats keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Mischung besitzt.

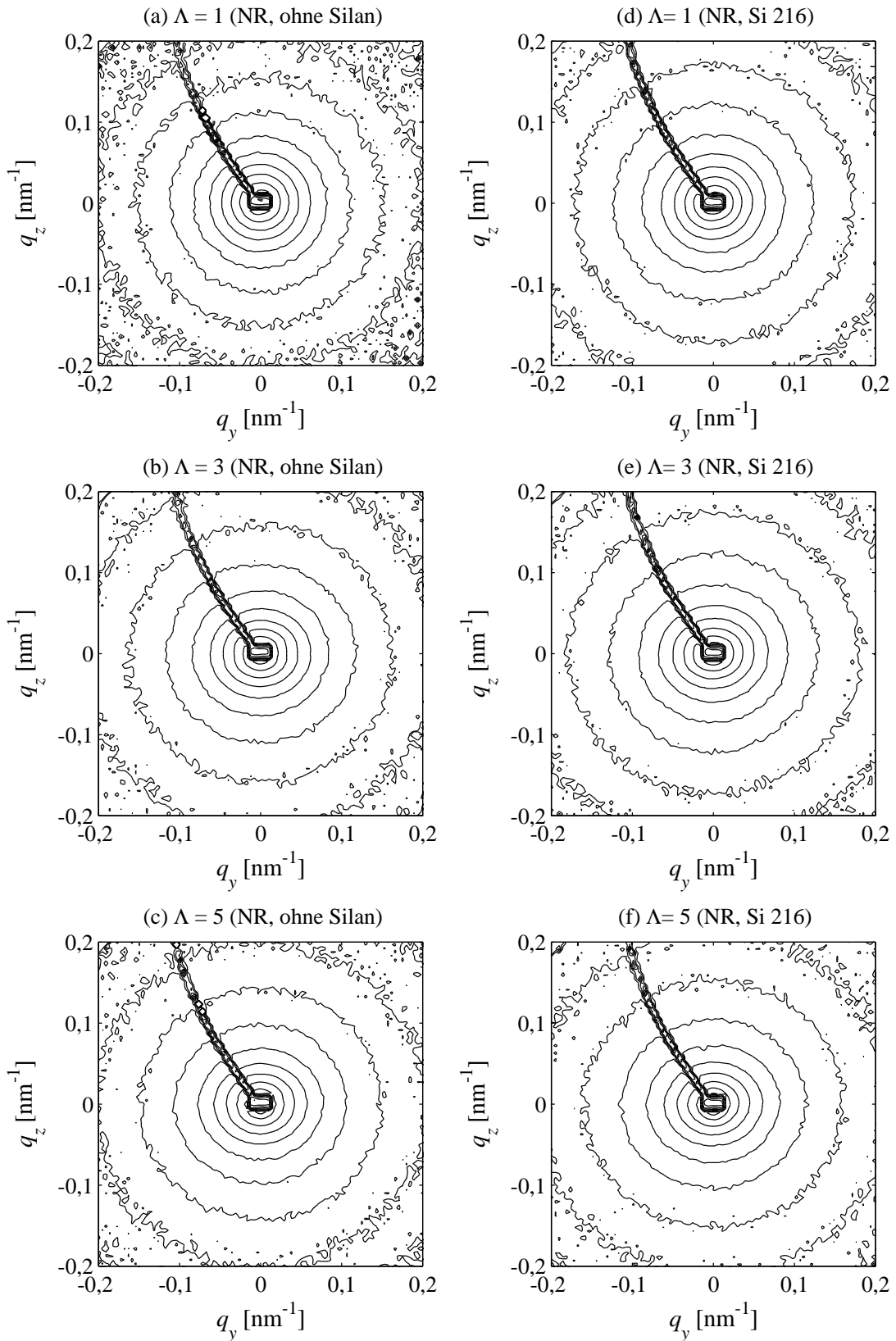


Abbildung 8.8: Zweidimensionale Streudiagramme gedehnter NR-Proben mit 5 Volumenprozent U 7000. Linke Spalte: ohne Silan, rechte Spalte: mit Si 216; Der Dehngrad variiert von $\Lambda = 1$ und $\Lambda = 3$ bis zu $\Lambda = 5$.

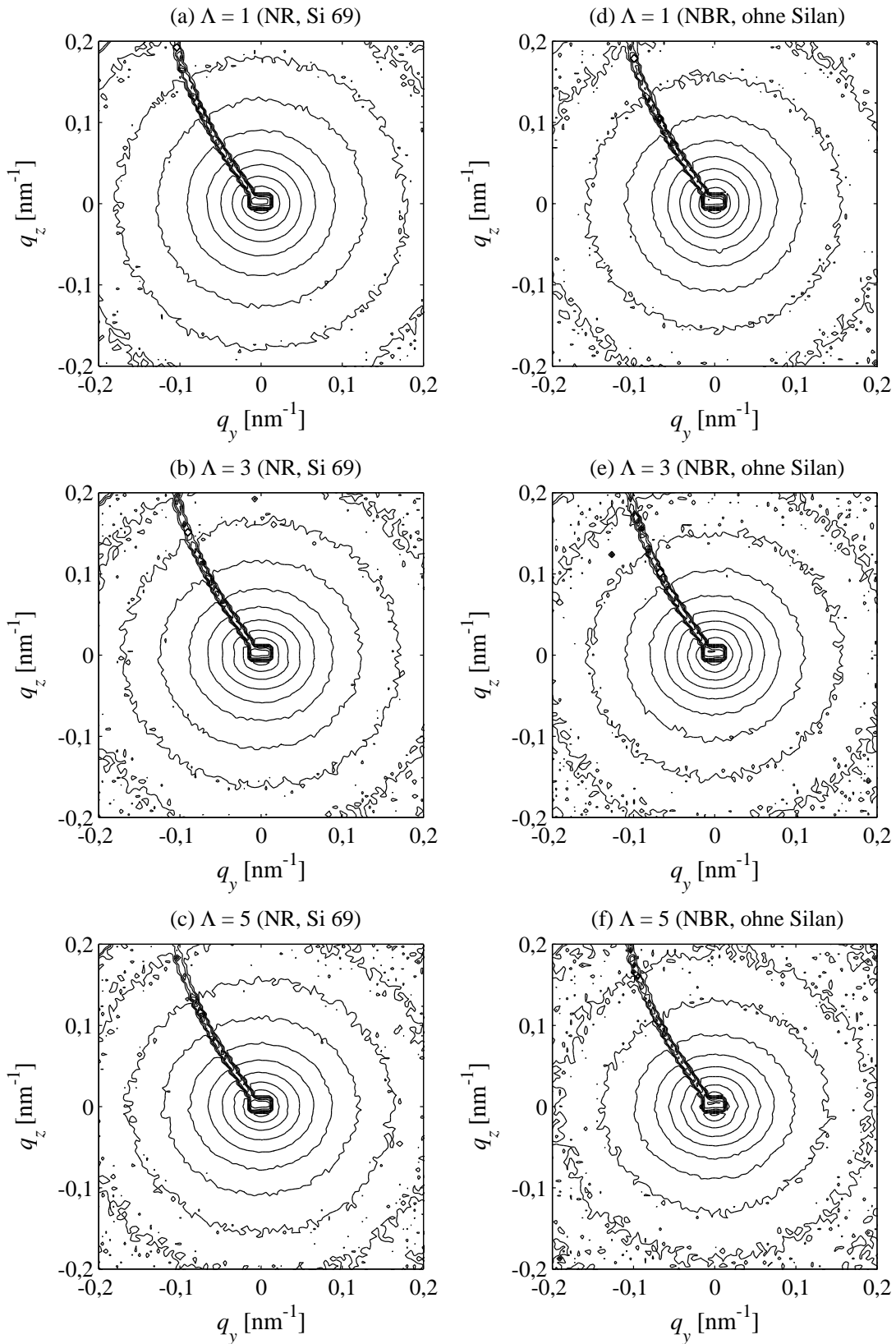


Abbildung 8.9: Zweidimensionale Streudiagramme gedehnter Elastomerproben mit 5 Volumenprozent U 7000. Linke Spalte: NR mit Si 69, rechte Spalte: NBR ohne Silan; Der Dehngrad variiert von $\Lambda = 1$ und $\Lambda = 3$ bis zu $\Lambda = 5$.

8.3.3 Anisotropie in entlasteten Proben

Im letzten Abschnitt wurde deutlich, dass die Kieselsäureagglomerate bei der Deformation orientiert werden. Aus Zug-Dehnungsversuchen ist bekannt, dass bei der Entlastung einer Elastomerprobe nach dem Experiment eine Relaxation zum Gleichgewichtszustand stattfindet. Mit anderen Worten, die entlastete Probe nimmt zeitlich verzögert wieder ihre Ausgangslänge an. Daher soll in diesem Abschnitt geprüft werden, inwieweit sich die Struktur der Kieselsäure nach dem Entlasten der vormals gedehnten Probe verändert. Hierzu zeigt Abbildung 8.10 die Ergebnisse von Streuexperimenten. Dargestellt ist die Intensität in Abhängigkeit von q_y und q_z im Konturdiagramm. Verglichen werden die Bilder zu einem gleichen Füllgrad von

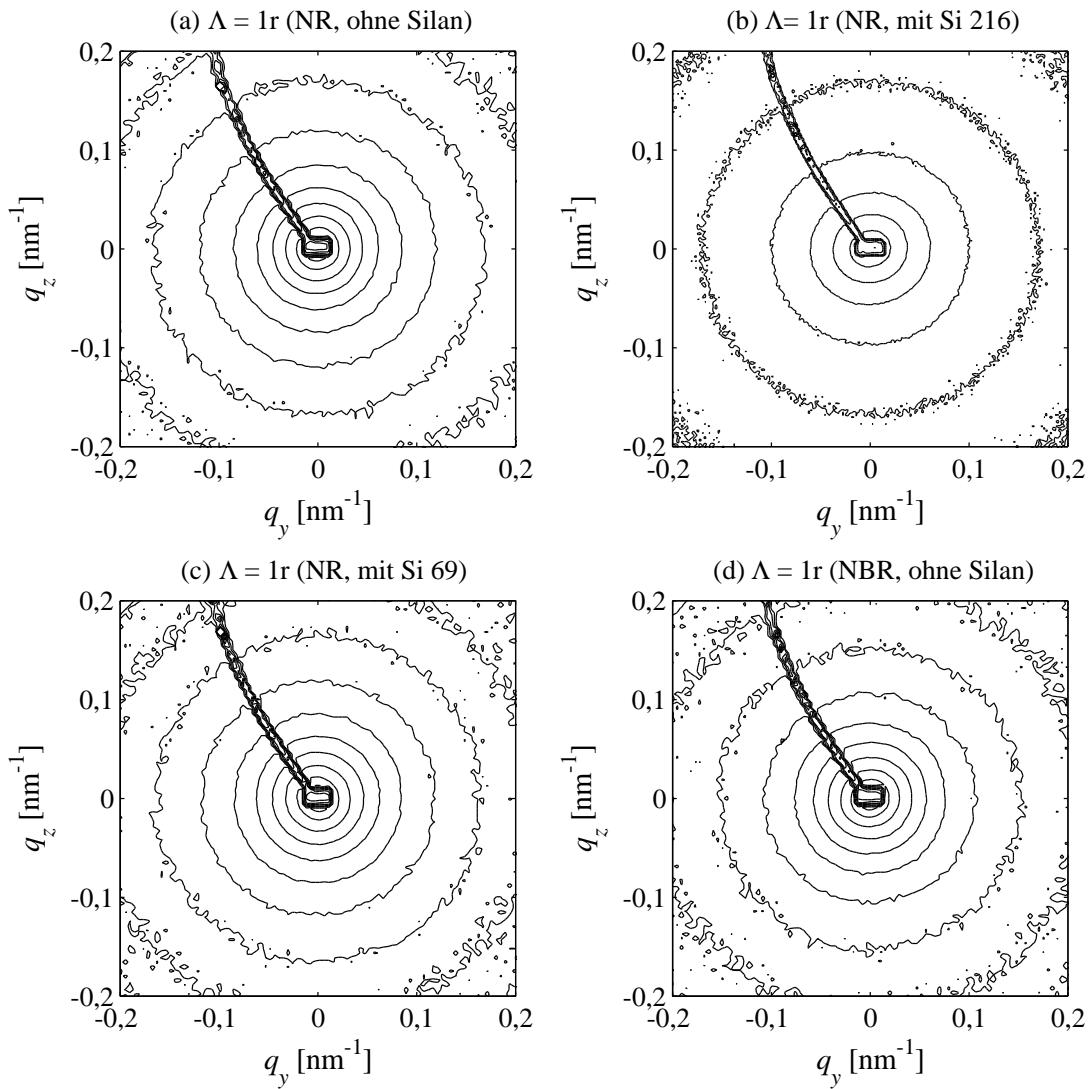


Abbildung 8.10: Zweidimensionale Streudiagramme relaxierter Elastomerproben mit 5 Volumenprozent U 7000 in (a) NR ohne Silan, (b) NR mit Si 216, (c) NR mit Si 69, und (d) NBR ohne Silan.

5 Volumenprozent bei unterschiedlicher Silanisierung und bei Variation des Kautschuks. Es sei erwähnt, dass diese Diagramme nach einer Relaxationsdauer von etwa 5 Minuten angefertigt wurden. Die Konturen der verschiedenen Streubilder weisen keine signifikanten Asymmetrien auf.

Diskussion der Ergebnisse

Es wird deutlich, dass die Orientierung, welche durch den Dehnvorgang induziert wurde, nach der Entlastung der Probe wieder verschwindet. Es kann daher gefolgert werden, dass die Cluster im Material wieder kugelsymmetrisch sind.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit verfolgte das Ziel, die Struktur von Kieselsäure auf der Längenskala von Nanometern mit Hilfe von Neutronen- und Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten zu analysieren. Die entsprechende Aufgabenstellung lässt sich einteilen, zum einen in die Untersuchung der Struktur der Kieselsäure vor und nach dem Einmischen in Kautschuk, zum anderen in das Studium von Strukturänderungen der Silica bei Deformation der Polymermatrix. Eng mit dieser zweiten Frage verbunden ist die Analyse einer möglichen Orientierung der Agglomerate der Kieselsäure.

Um die obigen Fragenstellungen anzugehen, musste vorher geklärt werden, inwieweit experimentelle Begebenheiten und die Auswertung der Daten die Ergebnisse beeinflussen. Insbesondere wurde gezeigt, dass die Bestandteile der Mischung sorgfältig ausgewählt werden müssen, um das Streudiagramm nicht zu verfälschen. Zusätzlich wurde demonstriert, dass der Streulängenbereich, welcher im Experiment aufgelöst werden kann, hinreichend groß sein muss. Vor allem wurde deutlich, dass die Kreuzungspunkte, welche die Durchmesser der Objekte charakterisieren, im experimentellen Fenster deutlich identifizierbar sein müssen. Andernfalls sind die mit der Modellfunktion ermittelten Werte verfälscht. Darüber hinaus wurde demonstriert, dass selbst bei sorgfältiger Auswahl der Bestandteile der Mischung und bei hinreichend großem experimentellen Fenster noch nicht sichergestellt ist, dass die Auswertung wirklich die korrekten Resultate liefert. Mit Hilfe von berechneten Streukurven wurde gezeigt, dass nur mit der Modellfunktion, die an die Aufgabenstellung angepasst ist, korrekte Resultate erhalten werden können.

Für die Bearbeitung der ersten Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Elektronentomographieexperimente durchgeführt. Damit war ein erster Einblick in den Aufbau eines Kieselsäureagglomerats möglich. Die auf diese Weise gewonnen Erkenntnisse konnten mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung quantifiziert werden. Insgesamt kann festgestellt

werden, dass die Agglomerate der Kieselsäure aus Primärteilchen aufgebaut sind. Sowohl die Cluster als auch die Bausteine sind näherungsweise kugelsymmetrisch. Die Packungsdichte der Agglomerate in der reinen Kieselsäure ist gering. Ferner konnte bestätigt werden, dass die Durchmesser der Agglomerate nach dem Einmischen der Kieselsäure in Kautschuk kleiner sind als vorher. Die Packungsdichte der Agglomerate ist bei der Kieselsäure im Elastomer höher. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Struktur der Kieselsäure und mechanischen Eigenschaften des Elastomers zu klären, wurden systematisch der Füllstoffgehalt, das verwendete Silan und die Polymermatrix variiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Volumenanteil an Kieselsäure an der Mischung der Durchmesser der Agglomerate abnimmt. Dagegen bleibt die massenfraktale Dimension unverändert. Eine Variation der Polymermatrix hat keinen Einfluss auf diese Strukturgrößen. Vergleicht man Proben, die mit Silanen behandelt wurden, so zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede in den Strukturgrößen. Auch die Gegenüberstellung der Proben mit und ohne Silan zeigt nur geringe Unterschiede. Allerdings sind die geringen Differenzen in den Durchmessern der Agglomerate mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Zeitdauer des Einmischvorgangs zurückzuführen. Als zentrales Ergebnis kann festgestellt werden, dass die Struktur der Kieselsäure in Mischung nicht mit den mechanischen Eigenschaften der Mischung korreliert ist.

Die zweite Aufgabenstellung beschäftigt sich mit orientierten Agglomeraten in den Proben. Diese Fragestellung ist eng verknüpft mit der Auswertung von zweidimensionalen Streubildern, deren Konturen keine Radialsymmetrie mehr aufweisen. Eine modellbasierte Analyse derartiger Diagramme war bislang nicht möglich. Daher wurde für diesen Zweck eine Modellfunktion entwickelt. Dazu wird von der Annahme ausgegangen, dass die Struktur der Kieselsäure sowohl in den ungedehnten als auch in den gedehnten Proben durch die Theorie der Fraktale modellierbar ist. Damit lässt sich eine Korrelationsfunktion herleiten, aus der dann der Strukturfaktor analytisch berechenbar ist. Ohne weitere Annahmen gestattet es die neu gefundene Modellfunktion für die in Dehnrichtung orientierten Agglomerate der Kieselsäure ein Streudiagramm vorherzusagen, deren Konturen eine Ellipsenform aufweisen. Dieses Ergebnis ist in vollständiger Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Zusätzlich kann mit der Annahme von inhomogener Deformation der Polymermatrix auf mikroskopischer Ebene eine Abweichung von der Ellipsensymmetrie in den Konturen des Streudiagramms vorhergesagt werden. Auch diese berechneten Ergebnisse konnten durch experimentelle Befunde bestätigt werden.

Die Analyse der Anisotropie der Kieselsäure in Mischung im Experiment ist in drei Bereiche unterteilbar. Die erste Frage zielt auf die Orientierung der Agglomerate im ungedehnten Kautschuk. Die zweidimensionalen Streudiagramme zeigen eine Abhängigkeit der Symmetrie im Streubild von der Zusammensetzung der Mischung. Insbesondere wird deutlich, dass die Streubilder von wenig gefüllten Proben radialsymmetrische Konturen aufweisen, diejeni-

gen von hoch gefüllten hingegen nicht. Die Muster hängen systematisch vom Volumenanteil der Mischung ab. Während die Polymermatrix das Streubild nur gering beeinflusst, spiegelt sich die Silanisierung deutlich im Streubild wider. Allerdings ist zwischen den Streubildern der unterschiedlichen Silanisierungen kein Unterschied zu erkennen. Ausgehend von der Kenntnis der Streudiagramme der ungedehnten Proben kann der Einfluss der Deformation der Polymermatrix studiert werden. Alle Proben weisen nach dem Dehnvorgang ein Ellipsenmuster im Streudiagramm auf. Die Form hängt dabei vom Dehngrad ab. Es gibt jedoch keine signifikante Abhängigkeit vom verwendeten Silan oder von der verwendeten Polymermatrix. Im dritten Schritt werden die Elastomere nach dem Dehnen wieder entlastet. Die Streudiagramme dieser Mischungen sind wieder symmetrisch, demzufolge die Probe wieder isotrop. Insgesamt kann gefolgert werden, dass alleine aus der Struktur der Kieselsäure kein Rückschluss auf die mechanischen Eigenschaften der Mischung möglich ist.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Abel, *Strukturuntersuchung von Silica mit der Transmissionselektronenmikroskopie*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2003
- [2] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Pocketbook of Mathematical Functions*, Verlag Harri Deutsch, Thun, Deutschland, 1984, Formel 9.1.42 und Formel 9.1.43, S. 105
- [3] W. Baden (Redakteur), *Chemikalien Reagenzien 2003*, Merck KGaA, Darmstadt, 2003
- [4] H. D. Bale, P. W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984), S. 596
- [5] J. Bastide, F. Boué, E. Mendes, F. Zielinski, M. Buzier, G. Beinert, R. Oeser, C. Lartigue, In: *Polymer Networks '91: proceedings of the international conference, Moskau (UdSSR)*, K. Dušek (Hrsg.), S. I. Kuchanov (Hrsg.), Verlag VSP, Utrecht, Niederlande, 1992, S. 119
- [6] J. Bastide, L. Leibler, J. Prost, *Macromolecules*, 23 (1990), S. 1821
- [7] Bayer AG, Geschäftsbereich Kautschuk, *Synthesekautschuke, Kautschuk-Chemikalien*, Leverkusen, 2001
- [8] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, 28 (1995), S. 717
- [9] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, 29 (1996), S. 134
- [10] G. Beaucage, J. H. Aubert, R. R. Lagasse, D. W. Schaefer, T. P. Rieker, P. Erlich, R. S. Stein, S. Kulkarni, P. D. Whaley, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 34 (1996), S. 3063
- [11] G. Beaucage, D. W. Schaefer, *J. Non-Cryst. Solids*, 172 (1994), S. 797
- [12] G. Beaucage, D. W. Schaefer, T. Ulibarri, E. Black, *Polym. Mater. Sci. Engineering*, 70 (1993), S. 268
- [13] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986), S. 930

- [14] A. Blume, Interpretation and Impact on Reinforcement. In: *Rubber Reinforcement Systems, Technical Report, TR 803*, Degussa AG, Anwendungstechnik Kalscheuren, GB Advanced Fillers & Pigments, 2005, S. 1
- [15] H. P. Böhm, *Chem. Ing. Tech.*, 46 (1974), S. 716
- [16] J. Böhm, *Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere*, Dissertation, Universität Regensburg, 2001
- [17] B. B. Boonstra, H. Cochrane, E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Tech.*, 48 (1975), S. 558
- [18] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook, Third Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1989
- [19] K. Brandt, *Modifizierung und Charakterisierung pyrogener Kieselsäuren als Füllstoffe*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 2003
- [20] K. Brandt, *private Mitteilung*, 2005
- [21] M. Bratrich, *Überstrukturänderungen bei der Deformation von teilkristallinen Polymeren*, Dissertation, Universität Ulm, 1995
- [22] J. J. Brennan, T. E. Jermyn, B. B. Boonstra, *J. Appl. Poly. Sci.*, 8 (1964), S. 2687
- [23] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1995
- [24] A. Bunde, *Phys. Bl.*, 52 (1996), S. 127
- [25] A. Bunde, *private Mitteilung*, 2004
- [26] A. Bunde, S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [27] Degussa AG, *Degussa-Silane, Schrifteihe Pigmente, Nummer 75*, Degussa AG, Geschäftsbereich Anorganische Chemieprodukte, 1987
- [28] Degussa AG, *Solutions for the Rubber Industry*, Degussa AG, Anwendungstechnik Kalscheuren, GB Advanced Fillers & Pigments, 2005
- [29] Degussa AG, *Anwendungstechnik Kalscheuren*, GB Advanced Fillers & Pigments
- [30] F. Ehrburger-Dolle, F. Bley, E. Geissler, F. Livet, I. Morfin, C. Rochas, *Macromol. Symp.*, 200 (2003), S. 157

- [31] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, E. Geissler, *Langmuir*, 17 (2001), S. 329
- [32] F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, I. Geissler, F. Bley, F. Livet, C. Vix-Guterl, S. Saadallah, J. Parmentier, M. Redia, J. Patarin, M. Iliescu, J. Werckmann, *Langmuir*, 19 (2003), S. 4303
- [33] A. Endres, U. Lode, G. von Krosigk, M. Bark, S. Cunis, R. Gehrke, W. Wilke, *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997), S. 4009
- [34] H. Ferch, *Chem. Ing. Tech.*, 48 (1976), S. 922
- [35] S. Fink, *Analyse der räumlichen Struktur des aktiven Füllstoffs Silica mittels Elektronen-tomographie*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2005
- [36] J. Frank, *Electron Tomography, Three-Dimensional Imaging with the Transmission Electron Microscope*, Plenum Press, New York, 1992
- [37] J. Frank, *Three-Dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies*, Academic Press, San Diego, 1996
- [38] D. Freltoft, J. K. Kjems, S. K. Sinha, *Phys. Rev. B*, 33 (1985), S. 269
- [39] J. Fröhlich, *Analyse der räumlichen Struktur und der Oberfläche von aktiven Füllstoffen mittels Streumethoden*, Dissertation, Universität Regensburg, 1998
- [40] J. Fröhlich, *private Mitteilung*, 2004
- [41] A. Gabriel, F. Dauvergne, *Nucl. Inst. Meth.*, 201 (1982), S. 223
- [42] R. Gehrke, *Rev. Sci. Instrum.*, 63 (1992), S. 455
- [43] R. Gehrke, *private Mitteilung*, 2004
- [44] R. Gehrke, M. Bark, D. Lewin, S. Cunis, *Rev. Sci. Instrum.*, 66 (1995), S. 1354
- [45] D. Göritz, G. J. Schneider, In: *Kautschuk-Herbst-Kolloquium*, 2004, S. 99
- [46] I. S. Gradshteyn, I. M. Ryzhik, *Table of Integrals Series and Products*, Academic Press, New York, 1965
- [47] W. Gudat (Hrsg.), M. Campagna (Hrsg.), W. Schilling (Hrsg.), J. Villain (Hrsg.), *18. IFF-Ferienkurs, Synchrotronstrahlung in der Festkörperforschung, Vorlesungsmanuskripte*, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, 1987

- [48] A. Guinier, *X-Ray Diffraction, In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1963
- [49] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Jon Wiley & Sons, New York, 1955
- [50] J. Hamann, *private Mitteilung*, 2005
- [51] A. Hammersly, *FIT2D V12.012 Reference Manual*. V 6.0. Grenoble, Frankreich: European Synchrotron Radiation Facility, 2004
- [52] A. Hasmy, R. Vacher, R. Jullien, *Phys. Rev. B*, 50 (1994), S. 1305
- [53] J. Hegerl, *J. Struct. Biol.*, 116 (1996), S. 30
- [54] W. Hengl, *Unveröffentlichte Resultate*, 2005
- [55] M. K. Hopfenmüller, G. M. Menauer, D. Göritz, *Coll. Polym. Sci.*, 263 (1985), S. 388
- [56] R. Hosemann, S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1962
- [57] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik, Einführung in die Grundlagen*, Vierte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [58] R. K. Iler, *The chemistry of silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1979
- [59] R. Jullien, *J. Phys. France*, 2 (1992), S. 759
- [60] G. Kemmerling, U. Bünten, U. Clemens, R. Engels, M. Heiderich, W. Pyckhout-Hintzen, H. Rongen, J. Schelten, D. Schwahn, K. Zvoll, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 51 (2004), S. 1098
- [61] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 11. Auflage, Oldenbourg-Verlag, München, 1996
- [62] M. Knerr, *AFM-Aufnahme von Kieselsäure in Farbe, unveröffentlichtes Bild*, 2001
- [63] M. Knerr, *Analyse der Struktur von Kieselsäuren mit Hilfe von Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung*, Dissertation, Universität Regensburg, 2001
- [64] M. Knerr, *Veranschaulichung der Faltung, unveröffentlichtes Bild*, 2001
- [65] M. Knerr, *private Mitteilung*, 2002

- [66] M. Kölbl, *Hierarchische Strukturen von aktiven Füllstoffen in Elastomeren*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1998
- [67] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 2. Auflage, Birkhäuser Verlag, Basel, 1996
- [68] P. Licinio, A. V. Teixeira, G. A. M. Safar, M. S. Andrade, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitão, *J. Magnetism Magnetic Mate.*, 226-230 (2001), S. 1945
- [69] U. Lode, *Untersuchung von Versagensmechanismen in Polycarbonat mittels Synchrotronstrahlung (Ultrakleinwinkelstreuung)*, Dissertation, Universität Ulm, 1998
- [70] Lord Rayleigh, In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* Bd. XC, 1914, S. 219
- [71] H. D. Luginsland, *A review on the chemistry and the reinforcement of the silica-silane filler system for rubber applications*, Shaker Verlag, Aachen, 2002
- [72] P. Maier, *Molekulare Interpretation des Payneeffekts*, Dissertation, Universität Regensburg, 1996
- [73] P. G. Maier, D. Göritz, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 49 (1996), S. 18
- [74] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman and Company, New York, 1977
- [75] G. M. Menauer, *Einfluss von Füllstoffen auf das Kristallisationsverhalten von polymeren Netzwerken (beim Dehnen)*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1984
- [76] G. Merziger, T. Wirth, *Repetitorium der höheren Mathematik*, Binomi Verlag, Hannover, 1993
- [77] P. Mittelbach, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 206 (1965), S. 152
- [78] L. Mullins, *Rubber Chem. Tech.*, 21 (1948), S. 281
- [79] J. Oberdisse, Y. Rharbi, F. Boué, *Comp. Theo. Pol. Sci.*, 10 (2000), S. 207
- [80] R. Oeser, C. Picot, J. Herz, In: *Polymer Motion in Dense Systems*, D. Richter (Hrsg.), T. Springer (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 1988
- [81] A. R. Payne, *J. Appl. Poly. Sci.*, 6 (1962), S. 57
- [82] A. R. Payne, *J. Appl. Poly. Sci.*, 7 (1963), S. 873
- [83] J. S. Pedersen, *Adv. Coll. Int. Sci.*, 70 (1997), S. 171

- [84] D. Pesch, *Silikonkautschukplatten*, GE Bayer Silicones GmbH & Co. KG, Leverkusen, 2003
- [85] G. Porod, *Kolloid Z.*, 124 (1951), S. 83
- [86] G. Porod, *Kolloid Z.*, 152 (1952), S. 51
- [87] G. Porod, *Kolloid Z.*, 152 (1952), S. 108
- [88] G. Porod, *Kolloid Z.*, 133 (1953), S. 51
- [89] W. Pyckhout-Hintzen, *Neutronenstreudaten von Silica in SBR*, 2005
- [90] W. Pyckhout-Hintzen, *private Mitteilung*, 2005
- [91] A. Radulescu, *private Mitteilung*, 2004
- [92] D. J. Read, T. C. B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997), S. 87
- [93] D. J. Read, T. C. B. McLeish, *Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998), S. 5450
- [94] V. I. Roldughin, *Russ. Chem. Rev.*, 72 (2003), S. 823
- [95] S. Roth, *private Mitteilung*, 2005
- [96] D. W. Schaefer, T. Rieker, M. Agamalian, J. S. Lin, D. Fischer, S. Sukumaran, C. Chen, G. Beaucage, C. Herd, J. Ivie, *J. Appl. Cryst.*, 33 (2000), S. 587
- [97] S. Schmaunz, *Untersuchung der Struktur von gefülltem Naturkautschuk mit Hilfe der Elektronenmikroskopie*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2000
- [98] G. J. Schneider, S. A. Fink, R. Rachel, D. Göritz, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 9 (2005), S. 461
- [99] G. J. Schneider, J. Ludwig, C. Pöllmann, S. Eibl, S. Cunis, R. Gehrke, D. Göritz, In: *HASYLAB Annual Report*, P. Gürtler (Hrsg.), J. R. Schneider (Hrsg.), E. Welter (Hrsg.) Bd. 1. Notekstr. 85, 22603 Hamburg, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 2004, S. 363
- [100] J. Schnetger, *Lexikon der Kautschuk-Technik*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1981
- [101] R. H. Schuster, *private Mitteilung*, 2005
- [102] D. Sherwood, *Crystals X-rays and Proteins*, William Clowes & Sons Limited, London, 1976

- [103] C. M. Sorensen, G. M. Wang, *Phys. Rev. E*, 60 (1999), S. 7143
- [104] D. Stauffer, A. Aharony, *Perkolationstheorie, Eine Einführung*, VCH, Weinheim, 1995
- [105] E. Straube, V. Urban, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, *Macromolecules*, 27 (1994), S. 7681
- [106] E. Straube, V. Urban, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, C. J. Glinka, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995), S. 4464
- [107] A. V. Teixeira, I. Morfin, F. Ehrburger-Dolle, C. Rochas, P. Panine, P. Licinio, P. Geissler, *Composites Sci. Technol.*, 63 (2003), S. 1105
- [108] J. Teixeira, In: *On Growth and Form, Fractal and Non-Fractal Patterns in Physics*, H. E. Stanley (Hrsg.), N. Ostrowsky (Hrsg.), Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1986, S. 145
- [109] J. Teixeira, *J. Appl. Cryst.*, 21 (1988), S. 781
- [110] F. Thurn, S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 28 (1975), S. 733
- [111] S. Tolman, P. Meakin, *Phys. Rev. A*, 40 (1988), S. 428
- [112] V. Urban, *Mikroskopische Deformation in Elastomeren*, Dissertation, Universität Münster, 1995
- [113] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, J. Courtens, *Phys. Rev. B*, 37 (1988), S. 6500
- [114] S. Vass, *private Mitteilung*, 2005
- [115] T. A. Vilgis, H. Heinrich, *Phys. Bl.*, 57 (2001), Nr. 6, S. 67
- [116] V. Vollnhals, *Strukturanalyse von aktiven Füllstoffen mittels Streumethoden*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2005
- [117] J. Weiss, *Surveys in Geophysics*, 24 (2003), S. 185
- [118] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1995
- [119] M. Wittkop, *Computersimulationen zur Struktur, Dynamik und Deformation polymerer Ketten*, Dissertation, Universität Regensburg, 1996
- [120] S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 32 (1979), S. 312
- [121] S. Wolff, K. Burmester, E. H. Tan, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 29 (1976), S. 691

-
- [122] S. Wolff, K. Burmester, E. H. Tan, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 29 (1976), S. 766
- [123] P. z. Wong, A. J. Bray, *Phys. Rev. Lett.*, 60 (1988), S. 1344
- [124] M. K. Wu, S. K. Friedlander, *J. Colloid Interface Sci.*, 159 (1993), S. 246
- [125] X-Ray Research GmbH, *Technical Specifications: CCD165*, Hans-Boeckler-Ring 17,
22851 Norderstedt, Deutschland
- [126] Z. Yanwei, S. Meriani, *J. Appl. Cryst.*, 27 (1994), S. 782

Anhang A

Berechnung des Strukturfaktors eines selbstaffinen Fraktals

Im Folgenden wird die Berechnung des Strukturfaktors S ausgehend von Gleichung (8.21) durchgeführt:

$$\begin{aligned} S &= 1 + \int_V dV g(\mathbf{r}) K(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \\ &= 1 + \lambda_b^2 \lambda_c \cdot \int_0^R dr r^2 g(r) K(r) \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \\ &\quad \cdot \exp(iqr \cdot (\lambda_b \sin \vartheta \sin \varphi \sin \alpha + \lambda_c \cos \vartheta \cos \alpha)) \\ &= 1 + \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr r^2 g(r) K(r) \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(iqr \lambda_c \cos \vartheta \cos \alpha) \cdot \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(iA_\varphi \sin \varphi), \end{aligned}$$

mit der Definition $A_\varphi = qr \lambda_b \sin \vartheta \sin \alpha$. In der folgenden Nebenrechnung soll das Integral nach φ gelöst werden. Nach der Eulerschen Formel für komplexe Zahlen gilt:

$$\exp(iA_\varphi \sin \varphi) = \cos(A_\varphi \sin \varphi) + i \sin(A_\varphi \sin \varphi).$$

Nach Abramowitz und Stegun [2] ist:

$$\cos(A_\varphi \sin \varphi) = J_0(A_\varphi) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(A_\varphi) \cos(2k\varphi).$$

und

$$\sin(A_\varphi \sin \varphi) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} J_{2k+1}(A_\varphi) \sin((2k+1)\varphi).$$

J_n bezeichnet die Besselfunktion n -ter Ordnung erster Gattung. Somit lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(A_\varphi \sin \varphi) &= \int_0^{2\pi} d\varphi J_0(A_\varphi) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} J_{2k}(A_\varphi) \int_0^{2\pi} d\varphi \cos(2k\varphi) \\ &= 2\pi J_0(A_\varphi) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\varphi \sin(A_\varphi \sin \varphi) &= 2 \sum_{k=0}^{\infty} J_{2k+1}(A_\varphi) \int_0^{2\pi} d\varphi \sin((2k+1)\varphi). \\ &= 0 \end{aligned}$$

Damit ist:

$$S = 1 + 2\pi\lambda_b^2\lambda_c \int_0^R dr g(r)K(r)r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(iA_\vartheta \cos \vartheta) J_0(B_\vartheta \sin \vartheta),$$

wobei die Abkürzungen

$$\begin{aligned} A_\vartheta &= qr\lambda_c \cos \alpha \\ B_\vartheta &= qr\lambda_b \sin \alpha. \end{aligned}$$

eingeführt wurden. Zur Lösung des Integrals I_ϑ nach ϑ wird der Integrand wieder gemäß der Eulerschen Formel in Real- und Imaginärteil aufgespalten:

$$\begin{aligned} I_\vartheta &= \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \exp(iA_\vartheta \cos \vartheta) J_0(B_\vartheta \sin \vartheta) \\ &= \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos(A_\vartheta \cos \vartheta) J_0(B_\vartheta \sin \vartheta) + \\ &\quad + i \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \sin(A_\vartheta \cos \vartheta) J_0(B_\vartheta \sin \vartheta) \\ &=: I_a + iI_b. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Nach Bronstein [23] besitzt die Besselfunktion folgende Reihendarstellung:

$$J_\nu(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{1}{2}z\right)^{\nu+2n}}{n! \Gamma(\nu+n+1)}.$$

Damit lässt sich der Imaginärteil von Gleichung (A.1) schreiben

$$\begin{aligned} I_b &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{1}{2}\right)^{2n}}{n! \Gamma(n+1)} \int_0^\pi d\vartheta \sin(A_\vartheta \cos \vartheta) (\sin \vartheta)^{2n+1} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \left(\frac{1}{2}\right)^{2n}}{n! \Gamma(n+1)} 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k J_{2k+1}(A_\vartheta) \int_0^\pi d\vartheta \cos([2k+1]\vartheta) (\sin \vartheta)^{2n+1}, \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt folgender Zusammenhang verwendet wurde [2]:

$$\sin(A_\vartheta \cos \vartheta) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k J_{2k+1}(A_\vartheta) \cos([2k+1]\vartheta).$$

Bezüglich der Koordinate $\pi/2$ ist im Intervall $[0, \pi]$ $\cos([2k+1]\vartheta)$ punktsymmetrisch und $(\sin \vartheta)^{2n+1}$ symmetrisch für alle $n \in \mathbb{N}, k \in \mathbb{N}$. Daher gilt:

$$I_b = 0$$

Zur Berechnung des Realteils von Gleichung (A.1) wird folgende Substitution eingeführt:

$$u = \cos \vartheta. \quad (\text{A.2})$$

Damit ergibt sich

$$d\vartheta = -\sin \vartheta du = -\sqrt{1 - \cos^2 \vartheta} du = -\sqrt{1 - u^2} du \quad \forall \quad \vartheta \in [0, \pi].$$

Die Integralgrenzen transformieren sich gemäß:

$$u(\vartheta = 0) = 1 \quad u(\vartheta = \pi) = -1 \Rightarrow \int_1^{-1} du f(u) = - \int_{-1}^1 du f(u).$$

Damit wird I_a aus Gleichung (A.1) zu:

$$I_a = 2 \int_0^1 du \cos(A_\vartheta u) J_0 \left(B_\vartheta \sqrt{1 - u^2} \right).$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass $\cos(A_\vartheta u) J_0 \left(B_\vartheta \sqrt{1 - u^2} \right)$ eine symmetrische Funktion bzgl. der Mitte des Integrationsintervalls ist.

Nach Gradshteyn [46] (Formel 6, Seite 737) gilt:

$$\int_0^a J_0 \left(b \sqrt{a^2 - x^2} \right) \cos(cx) dx = \frac{\sin \left(a \sqrt{b^2 + c^2} \right)}{\sqrt{b^2 + c^2}} \quad (b > 0).$$

Mit $b = B_\vartheta, a = 1$ und $c = A_\vartheta$ folgt:

$$\begin{aligned} I_a &= 2 \frac{\sin \left(\sqrt{B_\vartheta^2 + A_\vartheta^2} \right)}{\sqrt{B_\vartheta^2 + A_\vartheta^2}} \\ &= 2 \frac{\sin \left(q r \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha} \right)}{q r \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha}}. \end{aligned}$$

Mit diesem Zwischenergebnis folgt:

$$\begin{aligned} S &= 1 + 4\pi \lambda_b^2 \lambda_c \int_0^R dr g(r) K(r) r^2 \frac{\sin \left(q r \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha} \right)}{q r \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha}} \\ &= \frac{4\pi \Delta \rho_0 \lambda_b^2 \lambda_c}{\tilde{q}} \int_0^R dr r \sin(\tilde{q} r) g(r) K(r). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Dabei wurde im letzten Schritt die Definition von \tilde{q} aus Gleichung (8.22) eingesetzt:

$$\tilde{q} = q \sqrt{\lambda_b^2 \sin^2 \alpha + \lambda_c^2 \cos^2 \alpha}.$$

Setzt man darin die Beziehungen $\xi_b = \lambda_b \xi$ und $\xi_c = \lambda_c \xi$ ein, kann \tilde{q} als Funktion der Halbachsen ξ_b und ξ_c dargestellt werden:

$$\begin{aligned}\tilde{q} &= \frac{q}{\xi} \sqrt{b^2 \sin^2 \alpha + c^2 \cos^2 \alpha} \\ &= \frac{q \xi_c}{\xi} \sqrt{\left(\frac{\xi_b^2}{\xi_c^2} - 1\right) \sin^2 \alpha + 1},\end{aligned}\quad (\text{A.4})$$

wodurch für den kugelsymmetrischen Fall $\xi_b = \xi_c = \xi$ unmittelbar $\tilde{q} = q$ folgt.

Wird noch

$$g(r)K(r) = d \frac{(\lambda_b^2 \lambda_c)^{(d/3-1)}}{4\pi r_0^d} r^{d-3} \cdot \exp(-r/\xi) \quad (\text{A.5})$$

in Gleichung (A.3) eingesetzt, folgt:

$$S = 1 + a \cdot \int_0^\infty dr r^d \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \sin(\tilde{q}r).$$

Dabei wurde die Abkürzung

$$a = n \cdot \frac{1}{r_0^d} \cdot d \cdot (\lambda_b^2 \lambda_c)^{d/3} \quad (\text{A.6})$$

eingeführt. Nach Gradshteyn [46] (Seite 490, Kapitel 3.944 Formel 5) gilt:

$$\int_0^\infty x^{\mu-1} \exp(-\beta x) \sin(\delta x) dx = \frac{\Gamma(\mu)}{(\beta^2 + \delta^2)^{\mu/2}} \sin\left[\mu \arctan\left(\frac{\delta}{\beta}\right)\right]$$

unter der Voraussetzung $\text{Re}(\mu) > -1$ und $\text{Re}(\beta) > |\text{Im}(\delta)|$. Darin bezeichnet $\Gamma(x)$ die Gammafunktion.

Mit $\mu = d - 1$, $\beta = 1/\xi$ und $\delta = b$ lässt sich der Strukturfaktor sofort hinschreiben:

$$S(q, \xi, r_0, d) = 1 + (\lambda_b^2 \lambda_c)^{\frac{d}{3}} \cdot \frac{\Gamma(d+1)}{(\tilde{q} r_0)^d} \left(1 + \frac{1}{(\tilde{q} \xi)^2}\right)^{\frac{1-d}{2}} \frac{\sin[(d-1) \arctan(\tilde{q} \xi)]}{(d-1)}, \quad (\text{A.7})$$

wobei ausgenutzt wurde, dass $d \Gamma(d-1) = \Gamma(d+1)/(d-1)$ gilt. Gleichung (A.7) ist der Strukturfaktor für ein selbstaffines Fraktal.

Anhang B

Eigenschaften des Strukturfaktors für selbstaffine Fraktale

Im Folgenden werden einige mathematische Eigenschaften und Grenzfälle der Modellfunktion für selbstaffine Fraktale aufgeführt. Sie können vollkommen analog zu denen beim Strukturfaktor für selbstähnliche Fraktale erhalten werden [108].

- Für $\lambda_b = \lambda_c = 1$ und $d = d_0$ folgt Gleichung (4.21). Der Strukturfaktor eines selbstähnlichen Fraktals ist daher als Spezialfall enthalten.
- Im Grenzfall großer Streulängen \tilde{q} , d. h. $\tilde{q} r_0 \gg 1$, ist $S \approx 1$. Wie in Kapitel 3 deutlich wurde, liegt für diesen Fall eine verdünnte Lösung vor. Die Korrelation zwischen den einzelnen Bausteinen ist daher vernachlässigbar und die Streuung am System wird alleine durch den Bausteinfaktor beschrieben.
- Ist $\tilde{q} r_0 \ll 1$ und $\tilde{q} \xi \gg 1$, so folgt für den Grenzwert

$$\lim_{\tilde{q} \rightarrow \infty} (S(\tilde{q}) - 1) \propto \tilde{q}^{-d}.$$

Für ein selbstähnliches Fraktal gilt für den Grenzwert $(S(q) - 1) \propto q^{-d}$. Die Ähnlichkeit verwundert nicht, da die Definition eines selbstaffinen Objekts (Gleichung (4.8)) den Grenzfall eines selbstähnlichen Fraktals (Gleichung (4.4)) enthält und von der Formulierung her äquivalent ist.

Anhang C

Vergleich der horizontalen und vertikalen Schnitte

In Kapitel 7 wurden die radialen Schnittbilder von Streuexperimenten an gefüllten Elastomeren analysiert. Bereits dort wurde auf mögliche Anisotropien, die schon im ungedehnten Zustand vorhanden sind, hingewiesen. Für die systematische Analyse sind die zweidimensionalen Streudiagramme besser geeignet. Bei diesen zeigt eine Abweichung von der Radialsymmetrie eine Anisotropie in den Proben an. Daher wurde in Kapitel 8 deutlich, dass bereits in den ungedehnten Elastomeren eine Anisotropie vorhanden ist, die zudem von der Zusammensetzung der Mischung abhängt. Mit Hilfe der Schnittbilder sollen im Folgenden die Auswirkungen der Anisotropie auf die Streukurve noch einmal untersucht werden. Dies ist wichtig, weil dadurch aufgezeigt wird, dass radiale Schnitte, welche sich häufig in der Literatur finden, kritisch betrachtet werden müssen. Die Diagramme C.1, C.2, C.3 und C.4 zeigen einen Vergleich der horizontalen mit den vertikalen Schnittbildern. Aufgetragen ist jeweils die Intensität als Funktion der Streulänge q_y bzw. q_z , d. h. Schnitte in vertikaler bzw. horizontaler Richtung. Die Schnitte in horizontaler Richtung sind durch Symbole, die in vertikaler Richtung als Linien dargestellt. Darüber hinaus finden sich in jeder Abbildung die Streukurven für verschiedene Volumenanteile der Silica an der Mischung. Die einzelnen Bilder unterscheiden sich durch das verwendete Silan und durch den Kautschuk.

Es sei daran erinnert, dass die zweidimensionalen Streubilder der hier gezeigten Proben in Kapitel 8 dargestellt waren. Dort war erkennbar, dass eine signifikante Abweichung von der Radialsymmetrie im Streudiagramm erst bei sehr kleinen Streulängen auftritt. Die Schnittbilder gestatten es jedoch, auf einfache Weise zusätzlich die Auswirkungen von Anisotropien auf die Steigung der Proben zu analysieren. Vergleicht man jeweils die horizontalen und vertikalen Schnitte in den Abbildungen, so fällt auf, dass die Intensitätswerte für Streulängen $q > 0,05 \text{ nm}^{-1}$

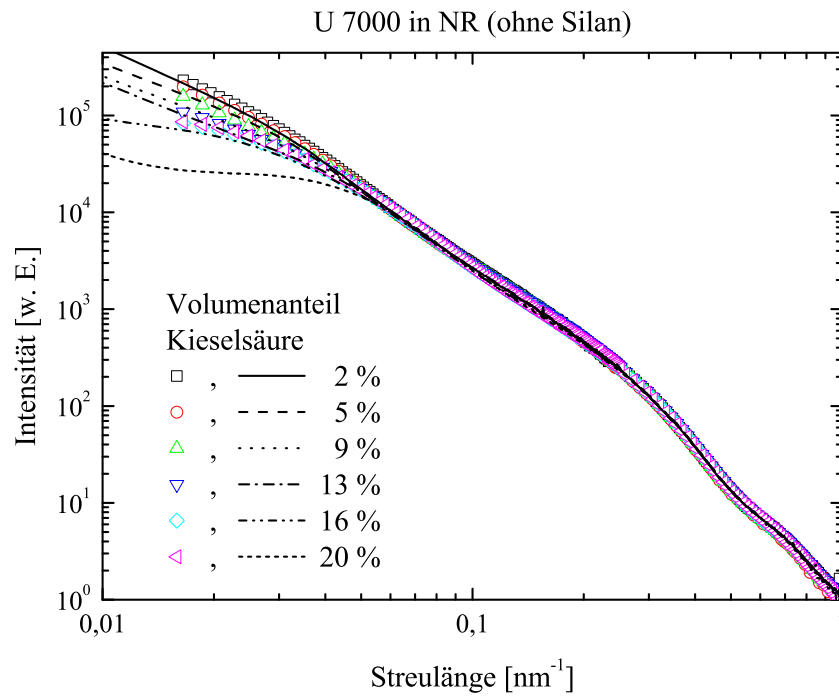


Abbildung C.1: Horizontale (Symbole) und vertikale (Linien) Schnittbilder der Streudiagramme von U 7000 in NR (ohne Silan).

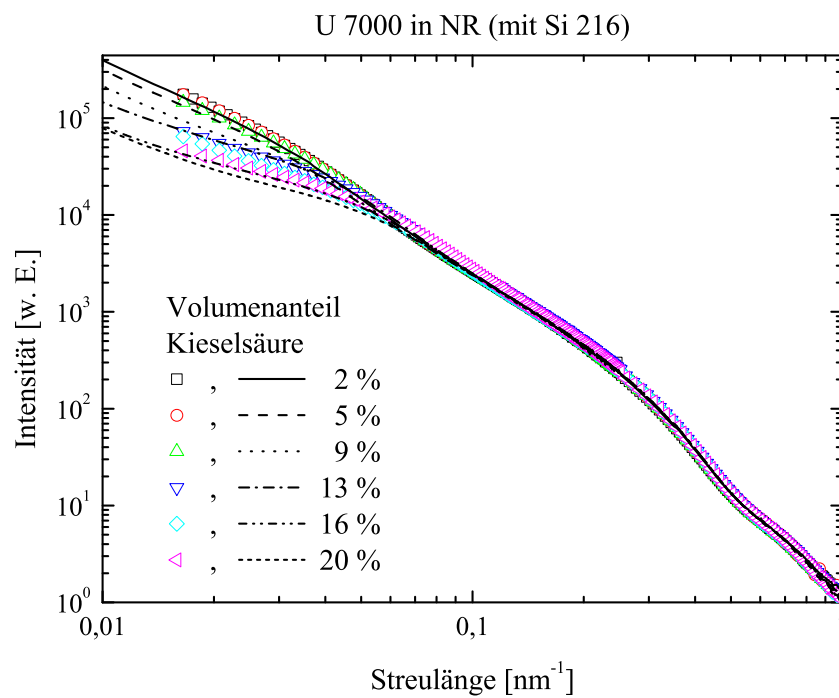


Abbildung C.2: Horizontale (Symbole) und vertikale (Linien) Schnittbilder der Streudiagramme von U 7000 in NR (mit Si 216).

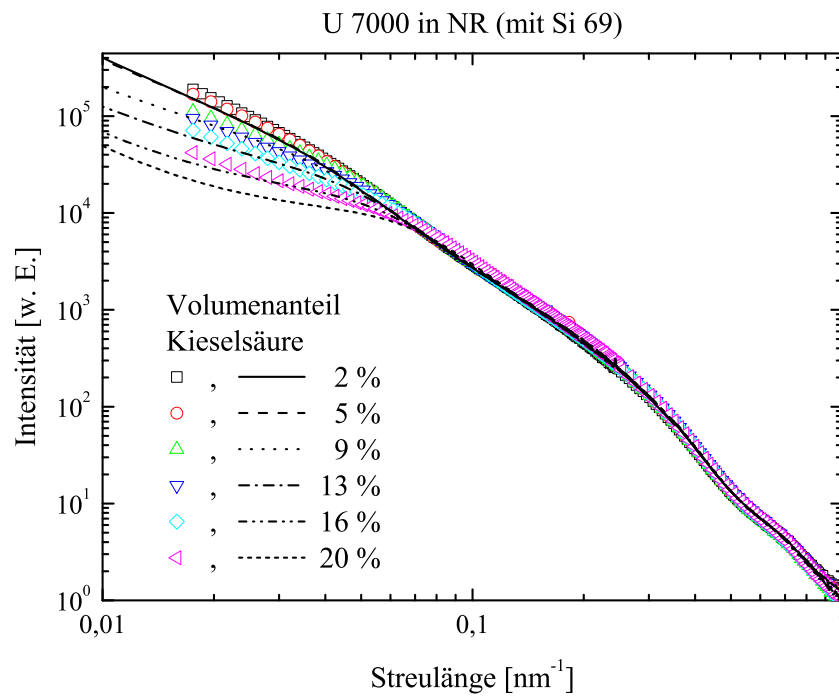


Abbildung C.3: Horizontale und vertikale Schnittbilder der Streudiagramme von U 7000 in NR (mit Si 69).

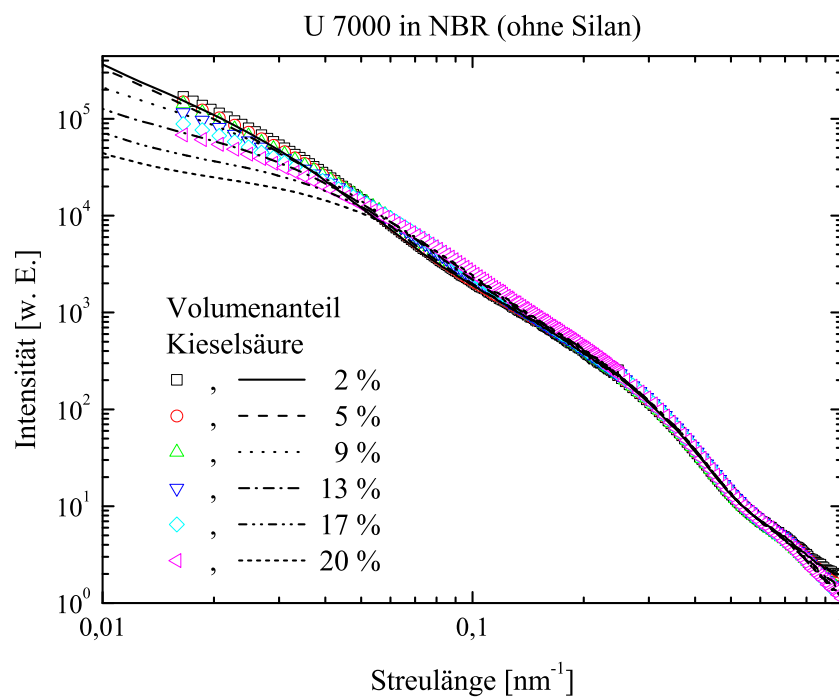


Abbildung C.4: Horizontale und vertikale Schnittbilder der Streudiagramme von U 7000 in NBR (ohne Silan).

gut übereinstimmen. Für kleinere q sind deutliche Abweichungen sichtbar. Die Steigung bei kleinen Streulängen nimmt zum einen deutlich mit steigendem Füllgrad ab. Zum anderen ist die Steigung der horizontalen und vertikalen Schnitte unterschiedlich. Diese Differenzen nehmen mit steigendem Volumenanteil der Kieselsäure ebenfalls zu. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass jeweils im Vergleich der horizontalen mit den vertikalen Schnitten die Positionen der Kreuzungspunkte zwischen den beiden massenfraktalen Bereichen in guter Näherung gleich sind.

Ein Studium der eindimensionalen Streudiagramme zeigt, dass eine Orientierung der Agglomerate ebenfalls die Steigung der Streukurven beeinflusst. Dieser Effekt tritt jedoch erst bei kleinen Streulängen hervor. Somit erweist sich im Nachhinein die Auswertung der Streukurven in Kapitel 7 mit der Modellfunktion für isotrope Strukturen als gerechtfertigt. In Kapitel 6 wurde aufgezeigt, dass Streukurven nur dann zuverlässig auswertbar sind, falls der Übergang zwischen den verschiedenen massenfraktalen Bereichen deutlich sichtbar ist. Auf eine weitere Analyse der gezeigten Streukurven bezüglich der Anisotropien in den Proben soll daher verzichtet werden.

Anhang D

Publikationsliste

Wissenschaftliche Zeitschriften

1. M. Vogel, C. Tschirwitz, G. Schneider, C. Koplin, P. Medick und E. Rössler, A ^2H NMR and dielectric spectroscopy study of the slow β -process in organic glass formers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310 (2002), S. 326
2. G. J. Schneider, S. A. Fink, R. Rachel und D. Göritz, Three-Dimensional Structure of Precipitated Silica as Determined by Electron Tomography, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 9 (2005), S. 461
3. G. J. Schneider, A. Weigert, A. Bergmann, H. Raab und D. Göritz, Surface and Bulk Structure of Carbon Black Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Wide Angle Scattering, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 11 (2005), S. 570
4. G. J. Schneider, D. Göritz, Small-Angle Scattering by Self-Affine Fractals, in Vorbereitung
5. G. J. Schneider, D. Göritz, Changes of mass-fractal dimension due to deformation of clusters, in Vorbereitung

Konferenz-, Jahres- und Experimentelle-Berichte

1. G. J. Schneider, W. Hengl, J. Ludwig, C. Pöllmann, S. Eibl, S. Cunis, R. Gehrke und D. Göritz, Hierarchical structures of fillers dispersed in elastomers, *HASYLAB Annual Report*, G. Falkenberg (Hrsg.), U. Krell (Hrsg.) und J. R. Schneider (Hrsg.) 1, (2003),

- S. 303 Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY Notekstr. 85, 22603 Hamburg
2. D. Göritz und G. J. Schneider, Reinforcement with precipitated silica, *Kautschuk-Herbst-Kolloquium*, 2004, S. 99
 3. G. J. Schneider, J. Ludwig, C. Pöllmann, S. Eibl, S. Cunis, R. Gehrke und D. Göritz, Structural changes of precipitated silica due to mechanical forces, *HASYLAB Annual Report*, P. Gürtler (Hrsg.), J. R. Schneider (Hrsg.) und E. Welter (Hrsg.), Bd. 1., Notekstr. 85, 22603 Hamburg, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 2004, S. 363
 4. G. J. Schneider, P. Müller-Buschbaum, T. Pöpperl, E. Maurer, E. Bauer R. Gehrke und D. Göritz, Structure of silica in polydimethylsiloxane: A GISAXS study, *HASYLAB Annual Report*, P. Gürtler (Hrsg.), J. R. Schneider (Hrsg.), E. Welter (Hrsg.), Bd. 1., Notekstr. 85, 22603 Hamburg, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, (2004), S. 383,
 5. G. J. Schneider und V. Vollnhals, Changes in hierarchical structure of silica due to external forces, *Neutron Scattering at FRJ-2, Experimental Reports*, T. Brückel (Hrsg.), D. Richter (Hrsg.) und R. Zorn (Hrsg.), Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany, 2004, S. 349,
 6. G. J. Schneider, A. Jena, T. Sonnleitner, S. V. Roth, R. Gehrke und D. Göritz, Surface Structure of Carbon Black, *HASYLAB Annual Report*, im Druck, Notekstr. 85, 22603 Hamburg, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY,
 7. G. J. Schneider, V. Vollnhals, W. Pyckhout-Hintzen, D. Göritz Hierarchical Structure of Silica and Carbon Black, *Neutron Scattering at FRJ-2, Experimental Reports*, eingereicht, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich, Germany, 2005

Tagungsbeiträge

1. G. Schneider, C. Koplin, P. Medick, M. Vogel und E. Rössler, ^2H NMR an Ethanol: strukturelles Glas und glasartiger Kristall, Poster, 65. Physikertagung Hamburg 2001
2. C. Koplin, G. Schneider, P. Medick, M. Vogel, C. Tschirwitz und E. Rössler, Sekundärrelaxation in Gläsern studiert mit Hilfe der ^2H -NMR, Vortrag, 65. Physikertagung Hamburg 2001, AKF-Frühjahrstagung

3. G. Schneider, M. Vogel, P. Medick und E. Rößler, Sekundärrelaxation in Gläsern studiert mit Hilfe der ^2H NMR, Vortrag, Erbach im Odenwald, 6. NMR-Frühjahrstreffen, 11.05.2001 bis 14.05.2001
4. G. Schneider, D. Göritz, Structural changes of silica during deformation, Vortrag, Satellite Meeting: SAXS/WAXS Experiments at HASYLAB Users' Meeting 2004, HASYLAB, DESY, Hamburg, Januar 2004,
5. G. Schneider, S. Cunis, R. Gehrke and D. Göritz, Changes in structure of precipitated silica due to external mechanical forces, Poster, HASYLAB Users' Meeting 2004, „Research with Synchrotron Radiation“
6. G. Schneider, D. Göritz, Hierarchische Strukturen von Elastomeren eingemischt in Elastomeren, Vortrag, AKF-Frühjahrstagung Regensburg, 2004
7. G. Schneider, A. Bergmann, T. Pöpperl, U. Schwenk, A. Weigert und D. Göritz, Oberflächeneigenschaften von Carbon Black, Poster, AKF-Frühjahrstagung Regensburg, 2004
8. D. Göritz, G. J. Schneider, Reinforcement with precipitated silica, Vortrag, Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Wissenschaftliche Fachtagung, 2004
9. G. J. Schneider, R. Gehrke und D. Göritz, Silica filled rubber under external load: A small angle x-ray scattering study, Poster, HASYLAB Users' Meeting 2005, „Research with Synchrotron Radiation“
10. S. Fink, G. J. Schneider und D. Göritz, Elektronenmikroskopie an Silica, Poster, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005
11. S. Habermann, G. J. Schneider und D. Göritz, Bestimmung der Volumenänderung bei schnellem Verstrecken von Naturkautschuk, Poster, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005
12. C. Maurer, G. J. Schneider, W. Hengl und D. Göritz, Dynamisch-mechanische Messungen an Polydimethylsiloxan (PDMS), Poster, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005
13. G. J. Schneider, V. Vollnhals und D. Göritz, Der Einfluss von Additiven und Elastomeren auf die Röntgenstreu Kurve, Poster, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005

-
14. V. Vollnhals, G. J. Schneider und D. Göritz, Mechanischer Abbau von Silica gemessen mit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Poster, 69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005

Anhang E

Danksagung

Abschließend möchte ich allen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, herzlich danken.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Göritz. Einerseits haben mich die interessante Aufgabenstellung und die Diskussionsbereitschaft stets motiviert. Andererseits empfand ich das äußerst positive Arbeitsklima als besonders förderlich für einen erfolgreichen Abschluss.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Schüller.

Für die Herstellung der Proben danke ich Herrn Prof. R. H. Schuster und Frau K. Brandt stellvertretend für die Mitarbeiter des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie in Hannover und der Anwendungstechnik der Firma Degussa unter der Leitung von Herrn B. Schwaiger.

Die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden am HASYLAB am DESY in Hamburg durchgeführt. Für die Unterstützung der Messzeiten danke ich Herrn S. Roth, Frau S. Cunis und Herrn R. Gehrke und vielen weiteren Mitarbeitern des HASYLAB.

Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden am FRJ-2 in Jülich durchgeführt. Für die Unterstützung der Messzeiten und die stetige Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn W. Pyckhout-Hintzen und vielen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Festkörperforschung am Forschungszentrum Jülich.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der genannten Streuexperimente danke ich W. Hengl, T. Pöpperl, A. Jena, J. Ludwig, U. Schwenk, D. Ortner, T. Abel, S. Kammermeier, T. Sonnleitner, R. Weiß, J. Bauer, M. Lohr, D. Scholz, C. Pöllmann und S. Eibl.

Für die Überlassung der Apparatur zur Deformation der Elastomerproben bedanke ich mich bei Herrn Dr. B. Heise.

Für die Einarbeitung in den Bereich der Streumethoden danke ich Herrn Dr. J. Fröhlich und Herrn Dr. M. Knerr. Für die Einführung in die Grundlagen der Streutheorie bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bonart und Herrn Dr. S. Vass.

Für das aufmerksame Durchlesen der Arbeit bedanke ich mich bei Herrn W. Hengl und Herrn K. Nusser.

Ferner danke ich allen anderen Mitarbeitern und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Göritz.

Am meisten möchte ich mich bei meinen Eltern für die Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung bedanken.